

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-95208

(43)公開日 平成8年(1996)4月12日

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 C | 5/29 | 5 0 1 | | |
| | 1/295 | | | |
| | 1/83 | | | |
| | 5/30 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 52 頁)

(21)出願番号 特願平6-256062

(22)出願日 平成6年(1994)9月27日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 鈴木 啓一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 平野 茂夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

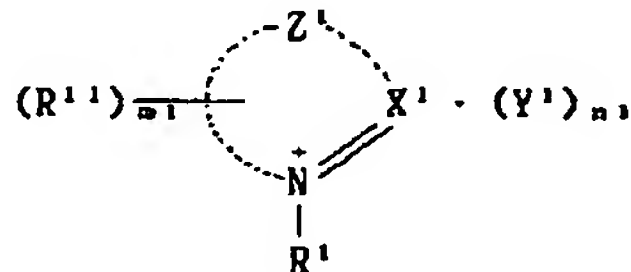
(54)【発明の名称】 画像形成方法

(57)【要約】

【目的】低pHの現像液で、安定して硬調なネガ画像が得られ、かつ使用するハロゲン化銀写真感光材料の保存安定性の良好な画像形成方法を提供する。

【構成】支持体上に、少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、少なくとも、一般式(N-1)で表される化合物と、染料の固体分散物を含むハロゲン化銀写真感光材料で、露光後、アスコルビン酸類を現像主薬として含有する現像液で現像処理することを特徴とする画像形成方法。

【化1】



式中、Z¹ は6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子団を表し、X¹ はNまたはCR¹²を表す。R¹ は、アルキル基、アルケニル基、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。R¹² は水素原

子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子で環に結合する置換基を表す。Y¹ は電荷バランスのための対イオンである。

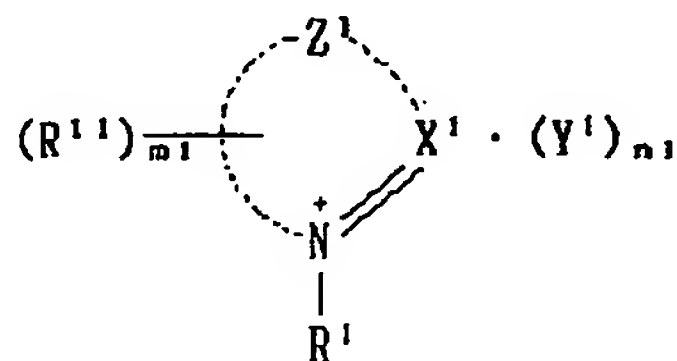
REPRODUCIBLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層および/または他の親水性コロイド層中の少なくとも一層中に、下記一般式 (N-1) で表される化合物の少なくとも 1 種を含有し、かつ、染料の固体分散物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料を、露光後、下記一般式 (I) で表される現像主薬を含有する現像液で現像処理することを特徴とする画像形成方法。

一般式 (N-1)

【化 1】

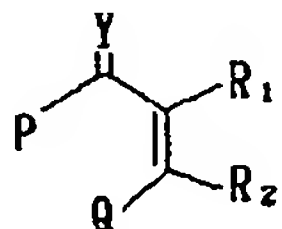


式中、Z¹ は N、X¹ と共同で 6 員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子団を表し、X¹ は N または C R¹² を表す。ここで R¹² は R¹¹ と同義である。R¹ は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。R¹¹ は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子で環に結合する置換基を表す。m¹ は 0 または環に最大置換可能な数以下の整数である。m¹ が 2 以上のときそれぞれの R¹¹ は同一でも異なってもよく、それぞれが結合して環を形成しても良い。また式

(N-1) より任意の水素原子 1 個がとれたラジカル 2 種が結合して、ビス型構造を形成してもよい。Y¹ は電荷バランスのための対イオンであり、n¹ は電荷バランスに必要な数である。

一般式 (I)

【化 2】



P、Q はヒドロキシ基、ヒドロキシアリル基、カルボキシル基、カルボキシアリル基、スルホ基、スルホアリル基、アミノ基、アミノアリル基、アルキル基、アルコキシ基、メルカプト基を表すか、または、P と Q は結合して、R₁、R₂ が置換している二つのビニル炭素原子と Y が置換している炭素原子と共に、5~7 員環を形成するのに必要な原子群を表す。環構造の具体例として、-O-、-C(R₄)(R₅)-、-C(R₆)=、-C(=O)-、-N(R₇)-、-N=、を組み合わせる構成される。ただし R₄、R₅、R₆、R₇ は水素原子、炭素数 1~10 の置換してもよいアルキル基 (置換基としてヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基を挙げ

ることができる)、ヒドロキシ基、カルボキシ基を表す。更にこの 5~7 員環に飽和あるいは不飽和の縮合環を形成しても良い。

【請求項 2】 上記感光材料中に含まれる染料の固体分散物が、下記一般式 (F) で表される群から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項 1 記載の画像形成方法。

式 (F) $D-(X)_y$

式 (F) 中、D は発色団を有する化合物を表し、X は、D に直接もしくは二価の連結基を介して結合した解離性プロトン又は解離性プロトンを有する基を表し、y は 1~7 の整数を表す。

【請求項 3】 請求項 2 記載のハロゲン化銀感光材料を露光後、亜硫酸塩濃度を 0.15 モル/リットル以上含む請求項 1 記載の現像液で現像処理することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は低 pH の現像液で、安定して硬調なネガ画像が得られる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高品質な硬調画像を得るために、ヒドラジン化合物をハロゲン化銀写真感光材料や現像液に添加することは従来良く知られている。例えば、米国特許第 2,419,975 号明細書には、ヒドラジン化合物を添加し、pH 12.8 という高 pH の現像液で現像すると、ガンマ (γ) が 1.0 を越える極めて硬調な写真特性が得られることが記載されている。しかし、pH が 1.3 に近い強アルカリ現像液は、空気酸化されやすく、不安定で長時間の保存や使用に耐えない。そこで、より低 pH の現像液で現像し、硬調な画像を形成する工夫が試みられた。例えば、特開昭 61-167939 号、特開平 1-179939 号、同 1-179940 号各公報や、米国特許第 4,994,365 号明細書などには、ヒドラジン化合物と硬調化剤 (例えば、オニウム塩化合物) とを併用することによって、pH 1.1 未満の現像液で処理した場合、硬調な画像を得る方法が開示されている。ところが、この場合に使用されるヒドラジン化合物は安定性 (感材作成中の液中や、膜中での保存経時) が不十分なために、画像が安定に得られないという問題もあった。

【0003】 一方、ハロゲン化銀写真感光材料においては、感度調節、セーフライト安全性の向上、光の色温度調節、ハレーション防止、あるいは多層カラー感光材料での感度バランスの調節などの目的で、特定の波長の光を吸収させるべく、ハロゲン化銀乳剤層または、その他の非感光性親水性コロイド層に光吸収化合物を含ませて着色層 (表面保護層、ハレーション防止層、バック層、下塗り層等) が設けられる。ここで言う着色層は、一般には、所望の分光吸収を有する水溶性染料を含むが、染

料の着色層以外への拡散を防止することはできなかった。(染料の拡散を防止して)着色層の機能低下や、写真性能の低下を防ぐ目的で、染料を、写真感光材料中の特性の層中に留める手段としては、特開昭56-12639号、同55-155350号、同55-155351号、同52-92716号、同59-193447号、同61-198148号、同63-197943号、同63-27838号、同64-40827号、ヨーロッパ特許0015601B1号、同0276566A1号、国際出願公開88/04794号に開示されているように、染料を固体分散体で存在させることが知られている。ところが、実際の感光材料は、着色層の隣接層に、疎水性の化合物や、界面活性剤が存在するため、固体分散状態で染料を存在させても、感光材料を保存経時(特に、湿熱条件下)した後は、画質が低下してしまう場合があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は低pHの現像液で、安定して硬調なネガ画像が得られ、保存安定性の良好なハロゲン化銀感光材料を用いた画像形成方法を提供することにある。

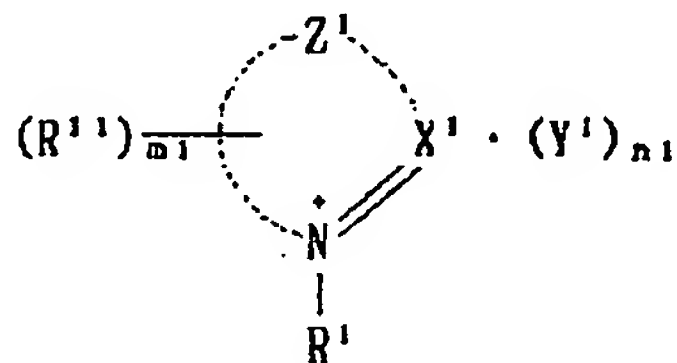
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の前記目的は、支持体上に、少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層および/または他の親水性コロイド層中の少なくとも一層中に、下記一般式(N-1)で表される化合物の少なくとも1種を含有し、かつ、染料の固体分散物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料を、露光後、下記一般式(I)で表される現像主薬を含有する現像液で現像処理することを特徴とする画像形成方法により達成された。

一般式(N-1)

【0006】

【化3】



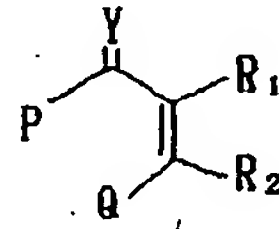
【0007】式中、Z¹はN、X¹と共同で6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子団を表し、X¹はNまたはCR¹²を表す。ここでR¹²はR¹¹と同義である。R¹は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。R¹¹は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子で環に結合する置換基を表す。m¹は0または環に最大置換可能な数以下の整数である。m¹が2以上のときそれぞれのR¹¹は同一でも異な

っていてもよく、それぞれが結合して環を形成しても良い。また式(N-1)より任意の水素原子1個がとれたラジカル2種が結合して、ビス型構造を形成してもよい。Y¹は電荷バランスのための対イオンであり、n¹は電荷バランスに必要な数である。

一般式(I)

【0008】

【化4】



【0009】P、Qはヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、スルホ基、スルホアルキル基、アミノ基、アミノアルキル基、アルキル基、アルコキシ基、メルカプト基を表すか、または、PとQは結合して、R¹、R²が置換している二つのビニル炭素原子とYが置換している炭素原子と共に、5~7員環を形成するのに必要な原子群を表す。環構造の具体例として、-O-、-C(R⁴)(R⁵)-、-C(R⁶)=、-C(=O)-、-N(R⁷)-、-N=、を組み合わせる構成される。ただしR⁴、R⁵、R⁶、R⁷は水素原子、炭素数1~10の置換してもよいアルキル基(置換基としてヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基を挙げることができる)、ヒドロキシ基、カルボキシ基を表す。更にこの5~7員環に飽和あるいは不飽和の縮合環を形成しても良い。

【0010】上記感光材料中の、染料の固体分散物は下記一般式(F)で表される群から選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましい。

式(F) D-(X)ᵧ

式(F)中、Dは発色団を有する化合物を表し、Xは、Dに直接もしくは二価の連結基を介して結合した解離性プロトン又は解離性プロトンを有する基を表し、yは1~7の整数を表す。

【0011】また、上記感光材料中の、染料の固体分散物を含有する親水性コロイド層は、いわゆる着色層(表面保護層、ハレーション防止層、バック層、下塗り層等)の効果が発現できる位置であればどんな位置にあっても構わない。

【0012】さらに本発明の感光材料は、一般式(I)の化合物を現像主薬として含み、pH9.0以上pH11.0未満、亜硫酸塩を0.15モル/リットル以上含む現像液で現像した場合、十分に硬調かつ鮮明な画像が得られる。本発明に使用した一般式(N-1)で表される化合物は、感光材料の作製に使われる液中での安定性が良好であり、製造が安定に行われるというメリットもある。また、本発明の感光材料によれば、固体分散状態の染料の拡散を起こさず、保存条件(高温高湿条件など)による写真特性の変動は少なくなり、良好な画像を

得ることができた。以下、本発明の写真感光材料について詳細に述べる。

【0013】本発明において、造核剤として用いられる一般式(N-1)によって表わされる化合物について詳しく説明する。一般式(N-1)中、Z¹はN、X¹と共同で6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な非金属原子団を表し、X¹はNまたはCR¹²をあらわす。ここでR¹²はR¹¹と同義である。R¹はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。R¹¹は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子で環に結合する置換基を表す。m¹は0または環に最大置換可能な数以下の整数である。m¹が2以上のときそれぞれのR¹¹は同一でも異なってもよく、それぞれが結合して環を形成してもよい。また式(N-1)より任意の水素原子1個がとれたラジカル2種が結合して、ビス型構造を形成してもよい。Y¹は電荷バランスのための対イオンであり、n¹は電荷バランスに必要な数である。

【0014】次に一般式(N-1)を詳細に説明する。Z¹はN、X¹と共同で6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な非金属原子団を表し、X¹はNまたはCR¹²をあらわす。ここでR¹²はR¹¹と同義である。Z¹、N、X¹で形成される6員の含窒素ヘテロ環としては、例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジンである。R¹¹またはR¹²が結合して縮合芳香環を形成するものとしては、例えばキノリン、イソキノリン、ナフチリジン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、シノニン、プテリジン、プリン、アクリジン、フェナンスリジン、フェナジン、フェナンスロリンである。Z¹で完成される6員の含窒素芳香族ヘテロ環としては、ピリジン、キノリン、イソキノリン、フェナンスリジンが好ましく、ピリジン、キノリン、イソキノリンがさらに好ましく、ピリジンが最も好ましい。

【0015】R¹はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。これらは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、メルカプト置換ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、チオアミド基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、チオウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリル基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、チオカルボニル基およびこれらの組み合わせ

からなる置換基でさらに置換されていてもよい。

【0016】更に詳しくR¹の例を示す。アルキル基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~10の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、アリル、プロパルギル、2-ブテニル、2-ヒドロキシエチル、ベンジル、4-メチルベンジル、2-メタンスルホンアミドエチル、2-メタンスルホニルエチル、2-メトキシエチル、シクロペンチル、2-アセトアミドエチルである。アルケニル基としては炭素数2~18好ましくは2~10のもので、例えばビニル、2-スチリルである。アルキニル基としては炭素数2~18好ましくは2~10のもので、例えばエチニル、フェニルエチニルである。

【0017】アリール基としては炭素数6~24、好ましくは炭素数6~12のアリール基で例えば、フェニル、ナフチル、p-メトキシフェニルである。ヘテロ環基としては炭素数1~5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の飽和または不飽和のヘテロ環であって環を構成するヘテロ原子の数及び元素の種類は1つでも複数であっても良く、例えば、2-フリル、2-チエニル、4-ピリジルである。

【0018】R¹はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基である場合が好ましく、アルキル基またはアルケニル基である場合がさらに好ましく、アルキル基である場合が最も好ましい。

【0019】R¹¹およびR¹²は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子で環に結合する置換基を表す。R¹¹およびR¹²の炭素原子で結合するものとしては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシ基、シアノ基、ヘテロ環基が、酸素原子で結合するものとしてはヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基が、窒素原子で結合するものとしてはアシルアミノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、ヘテロ環基が、硫黄原子で結合するものとしてはアルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、スルホニル基、スルホ基、スルフィニル基が挙げられる。これらはR¹の置換基として述べた基でさらに置換されていてもよい。

【0020】更に詳しくR¹¹およびR¹²について説明する。ハロゲン原子としては例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子である。アルキル基としては炭素数1~1

6、好ましくは炭素数1～10の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ベンジル、シクロペンチルである。アルケニル基としては炭素数2～16のもので、例えばビニル、1-プロペニル、1-ヘキセニル、スチリル等が挙げられる。アルキニル基としては炭素数2～16のもので、例えばエチニル、1-ブチニル、1-ドデセニル、フェニルエチニル等が挙げられる。アリール基としては炭素数6～24のアリール基で例えば、フェニル、ナフチル、p-メトキシフェニルである。

【0021】カルバモイル基としては炭素数1～18のもので、例えばカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイルである。アルコキシカルボニル基としては炭素数2～18のもので、例えばメトキシカルボニル、ベンジロキシカルボニルである。アリールオキシカルボニル基としては炭素数7～18のもので、例えばフェノキシカルボニルである。アシル基としては炭素数1～18のもので、例えばアセチル、ベンゾイルである。環上の炭素原子で連結するヘテロ環基としては炭素数1～5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の飽和または不飽和のヘテロ環であって環を構成するヘテロ原子の数及び元素の種類は1つでも複数であっても良く、例えば2-フリル、2-チエニル、2-ピリジル、2-イミダゾリルである。

【0022】アルコキシ基としては炭素数1～16、好ましくは炭素数1～10のもので例えば、メトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシである。アリールオキシ基としては炭素数6～24のもので例えば、フェノキシ、p-メトキシフェノキシ、m-(3-ヒドロキシプロピオンアミド)フェノキシである。ヘテロ環オキシ基としては炭素数1～5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の飽和または不飽和のヘテロ環オキシ基であって環を構成するヘテロ原子の数及び元素の種類は1つでも複数であっても良く例えば、1-フェニルテトラゾリル-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ、2-ピリジルオキシである。アシルオキシ基としては炭素数1～16、好ましくは炭素数1～10のもので例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ、4-ヒドロキシブタノイルオキシである。カルバモイルオキシ基としては炭素数1～16、好ましくは炭素数1～10のもので例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ、N-ヘキシルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシである。スルホニルオキシ基としては炭素数1～16のもので、たとえばメタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシである。

【0023】アシルアミノ基としては炭素数1～16、好ましくは炭素数1～10のもので、例えばアセトアミド、p-クロロベンゾイルアミドである。アルキルアミ

ノ基としては炭素数1～16、好ましくは炭素数1～10のもので例えば、N、N-ジメチルアミノ、N-(2-ヒドロキシエチル)アミノである。アリールアミノ基としては炭素数6～24のもので例えばアニリノ、N-メチルアニリノである。ヘテロ環アミノ基としては炭素数1～5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の飽和または不飽和のヘテロ環アミノ基であって環を構成するヘテロ原子の数及び元素の種類は1つでも複数であっても良く例えば、2-オキサゾリルアミノ、2-テトラヒドロピラニルアミノ、4-ピリジルアミノである。ウレイド基としては炭素数1～16、好ましくは炭素数1～10のもので例えば、ウレイド、メチルウレイド、N、N-ジエチルウレイド、2-メタンスルホンアミドエチルウレイドである。

【0024】スルファモイルアミノ基としては炭素数0～16、好ましくは炭素数0～10のもので、例えばメチルスルファモイルアミノ、2-メトキシエチルスルファモイルアミノである。アルコキシカルボニルアミノ基としては炭素数2～16、好ましくは炭素数2～10のもので、例えばメトキシカルボニルアミノである。アリールオキシカルボニルアミノ基としては炭素数7～24のもので、例えばフェノキシカルボニルアミノ、2,6-ジメトキシフェノキシカルボニルアミノである。スルホンアミド基としては炭素数1～16、好ましくは炭素数1～10のもので、例えばメタンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミドである。イミド基としては炭素数4～16のもので、例えばN-スクシンイミド、N-フタルイミドである。環の窒素原子で連結するヘテロ環基としては、炭素原子、酸素原子または硫黄原子の少なくとも1種と窒素原子からなる5～6員のヘテロ環で、例えばピロリジノ、モルホリノ、イミダゾリノである。

【0025】アルキルチオ基としては炭素数1～16、好ましくは炭素数1～10のもので、例えばメチルチオ、2-フェノキシエチルチオである。アリールチオ基としては炭素数6～24のもので、例えばフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオである。ヘテロ環チオ基としては炭素数1～5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の飽和または不飽和のヘテロ環チオ基であって環を構成するヘテロ原子の数及び元素の種類は1つでも複数であっても良く、例えば2-ベンゾチアゾリルチオ、2-ピリジルチオである。

【0026】スルファモイル基としては炭素数0～16、好ましくは炭素数0～10のもので、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイルである。アルコキシスルホニル基としては炭素数1～16、好ましくは炭素数1～10のもので、例えばメトキシスルホニルである。アリールオキシスルホニル基としては炭素数6～24、好ましくは炭素数6～12の

もので、例えばフェノキシスルホニルである。スルホニル基としては炭素数 1~16、好ましくは炭素数 1~10 のもので、例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニルである。スルフィニル基としては炭素数 1~16、好ましくは炭素数 1~10 のもので、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルである。

【0027】 R^{11} および R^{12} として好ましくは、アルキル基、アリアル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニル基であり、さらに好ましくはアルキル基、アリアル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、スルファモイル基であり、最も好ましくはアリアル基、カルバモイル基、スルファモイル基である。

【0028】 Y^1 は電荷バランスのための対イオンであり、アニオンまたは分子内にアニオン性基を 2 以上有するときはカチオンである。アニオンとしては例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン、 p -トルエンスルホン酸イオン、硫酸イオン、過塩素イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、四フッ化ホウ素イオン、六フッ化リンイオン等である。カチオンとしては例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオンである。 n^1 は電荷バランスに必要な数であり、分子内塩を形成するときは 0 である。

【0029】 m^1 が 2 以上のとき二つの R^{11} が結合して環を形成する場合、5~7 員の芳香族環および非芳香族環、炭素環およびヘテロ環が挙げられる。

【0030】本発明の (N-1) で表される化合物はハロゲン化銀感光材料の特定の層に添加するために、拡散性を低下するためのバラスト基もしくはハロゲン化銀への吸着促進基を有することが好ましい。バラスト基としては炭素原子の総数が 15 以上のもので、ハロゲン化銀写真用カプラーで用いられるものが好ましい。ハロゲン化銀への吸着促進基としては、一部がすでに R^1 の置換基として示されているが、好ましくはチオアミド類 (例えばチオウレタン、チオウレイド、チオアミド)、メルカプト類 (例えば 5-メルカプトテトラゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-メルカプト-1,

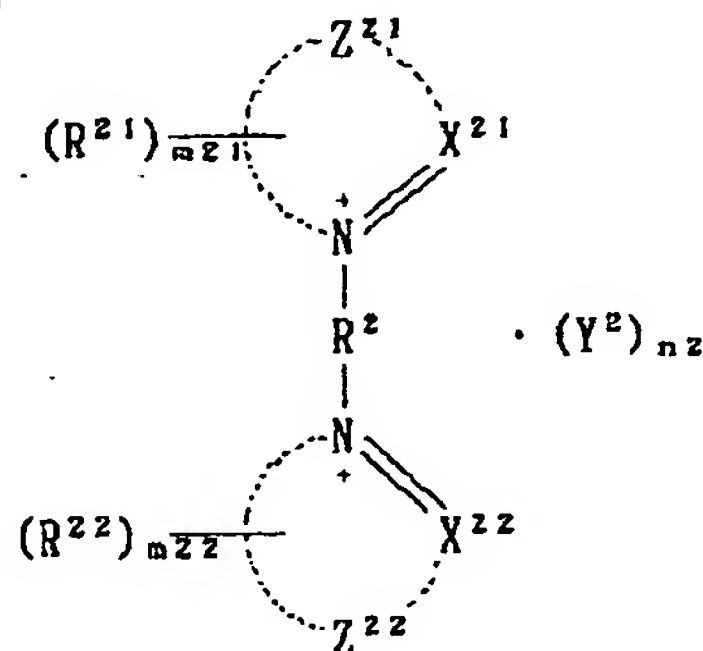
3, 4-オキサジアゾール等のヘテロ環メルカプト、アルキルメルカプト、アリアルメルカプト) およびイミノ銀を生成する 5 ないし 6 員の含窒素ヘテロ環 (例えばベンゾトリアゾール) である。

【0031】式 (N-1) より任意の水素原子 1 個がとれたラジカル 2 種が結合してビス型構造を形成するものとして、好ましくは下記一般式 (N-2) および (N-3) で示すものである。

一般式 (N-2)

【0032】

【化 5】



【0033】式中、 Z^{21} 、 Z^{22} は式 (N-1) の Z^1 と、 X^{21} 、 X^{22} は X^1 と、 R^{21} 、 R^{22} は R^{11} と、 Y^2 は Y^1 と、 m^{21} 、 m^{22} は m^1 と、 n^2 は n^1 と同義である。 R^2 は R^1 より水素原子がとれた二価の連結基 (アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、二価のヘテロ環基およびそれらを -O-、-S-、-NH-、-CO-、-SO₂- 等の単独または組み合わせからなる基で連結したもの) である。これらの好ましいものも式 (N-1) と同じである。

【0034】 R^2 のアルキレン基としては、例えばエチレン、トリメチレン、ペンタメチレン、オクタメチレン、プロピレン、2-ブテン-1, 4-イル、2-ブチン-1, 4-イル、 p -キシリレンである。アルケニレン基としては、例えばエテン-1, 2-イルである。アルキニレン基としてはエチン-1, 2-イルである。アリーレン基としては、例えばフェニレンである。二価のヘテロ環基としては、例えばフラン-1, 4-ジイルである。 R^2 としてはアルキレン基、アルケニレン基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。

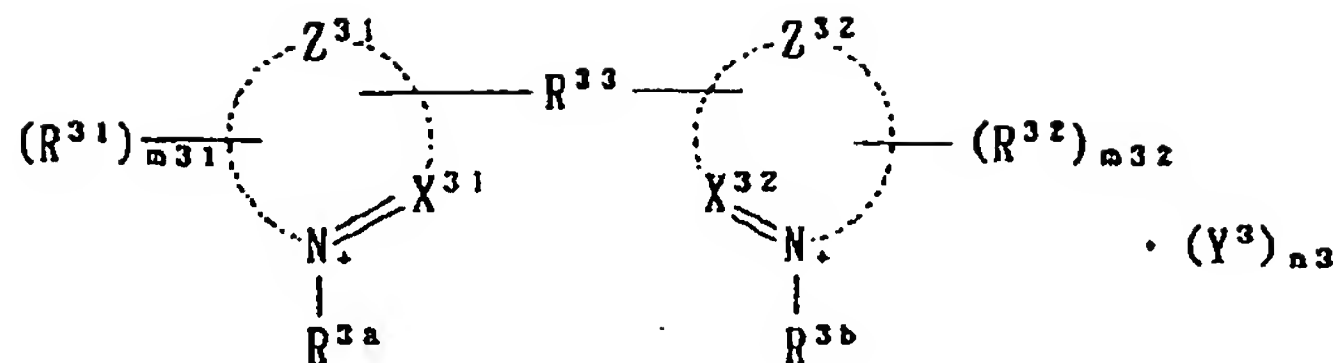
一般式 (N-3)

【0035】

【化 6】

11

12



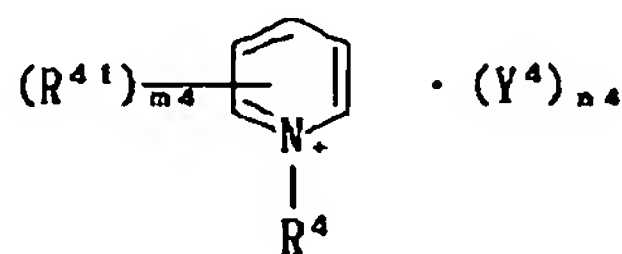
【0036】式中、 Z^{31} 、 Z^{32} は式(N-1)の Z^1 と、 X^{31} 、 X^{32} は X^1 と、 R^{3a} 、 R^{3b} は R^1 と、 R^{31} 、 R^{32} は R^{11} と、 Y^3 は Y^1 と、 m^{31} 、 m^{32} は m^1 と、 n^3 は n^1 と同義である。 R^{33} は R^{11} より水素原子がとれた二価の連結基である。これらの好ましいものも式(N-1)と同じである。

【0037】一般式(N-1)で示される本発明の化合物のうち好ましくは下記一般式(N-4)～(N-6)で表されるものである。

一般式(N-4)

【0038】

【化7】



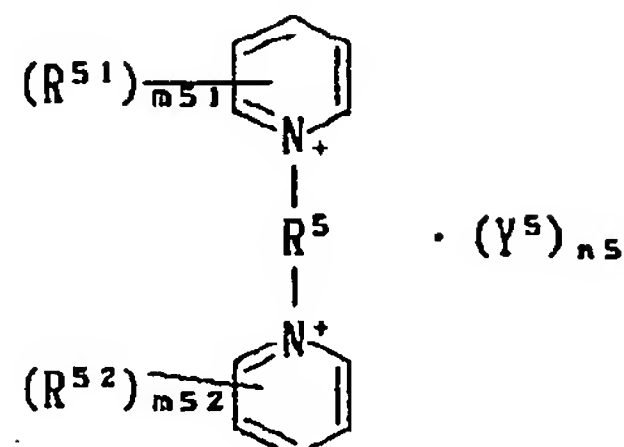
【0039】式中、 R^4 、 R^{41} 、 m^4 、 Y^4 、 n^4 はそれぞれ式(N-1)の R^1 、 R^{11} 、 m^1 、 Y^1 、 n^1 と同義である。これらの好ましいものも式(N-1)と同

じである。

一般式(N-5)

【0040】

【化8】

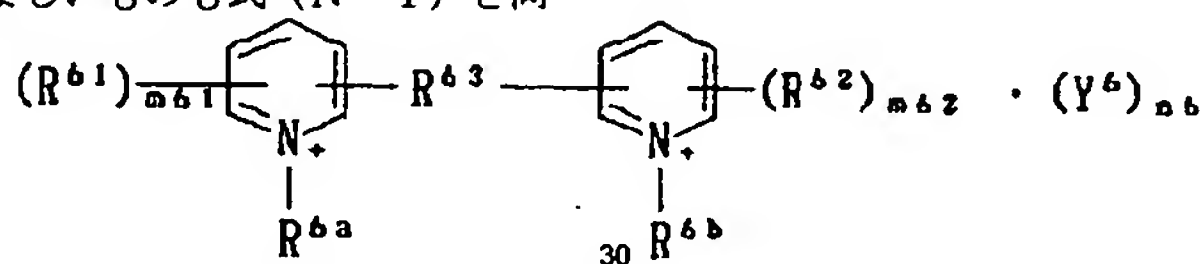


【0041】式中、 R^5 、 R^{51} 、 R^{52} 、 m^{51} 、 m^{52} 、 Y^5 、 n^5 はそれぞれ式(N-2)の R^2 、 R^{21} 、 R^{22} 、 m^{21} 、 m^{22} 、 Y^2 、 n^2 と同義である。これらの好ましいものも式(N-2)と同じである。

一般式(N-6)

【0042】

【化9】



【0043】式中、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 m^{61} 、 m^{62} 、 R^{63} 、 Y^6 、 n^6 はそれぞれ式(N-3)の R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 m^{31} 、 m^{32} 、 R^{33} 、 Y^3 、 n^3 と同義である。これらの好ましいものも式(N-3)と同じである。

【0044】次に本発明に於ける一般式(N-1)で表される化合物の具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

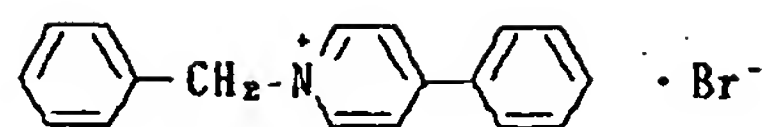
【0045】

【化10】

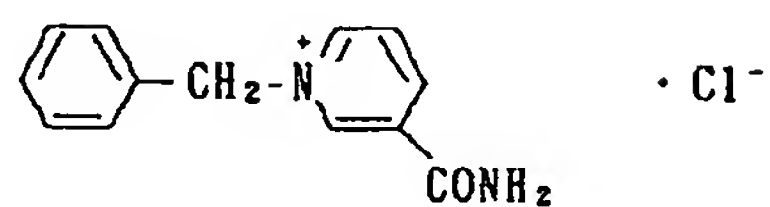
13

14

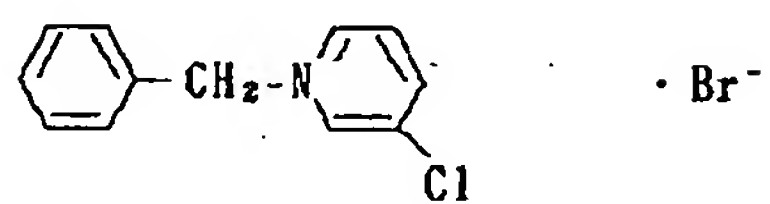
N-1.



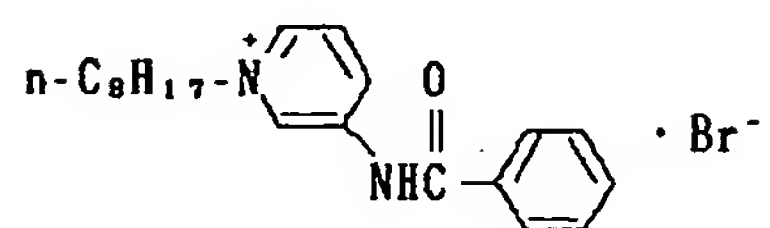
N-2.



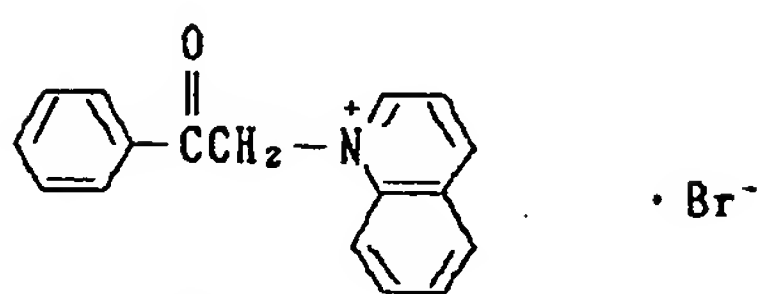
N-3.



N-4.



N-5.



30

【化11】

【0046】

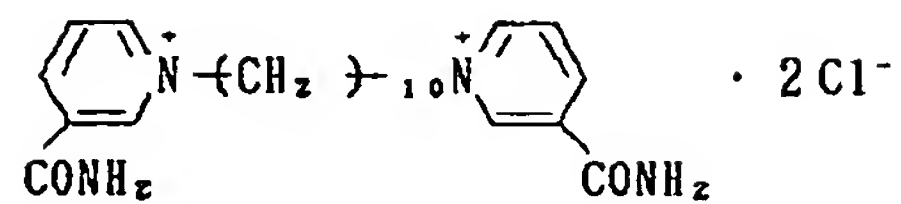
15

N-6.

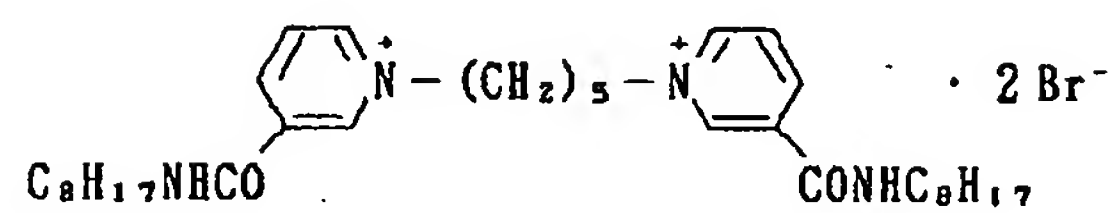


16

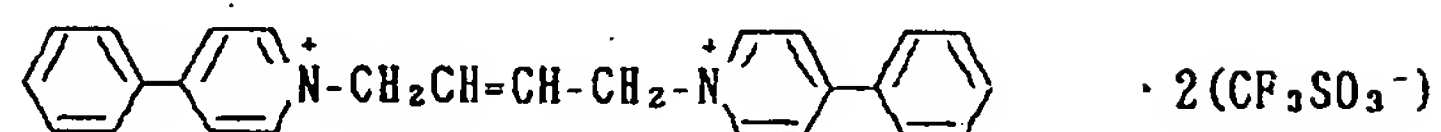
N-7.



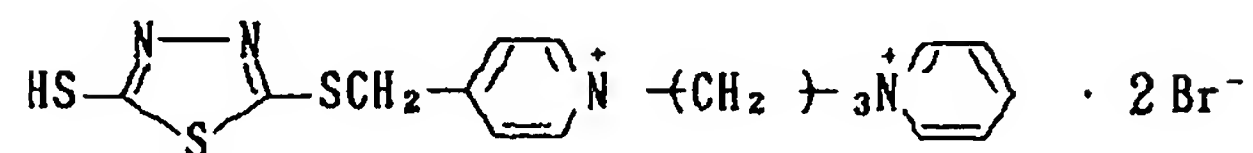
N-8.



N-9.



N-10.



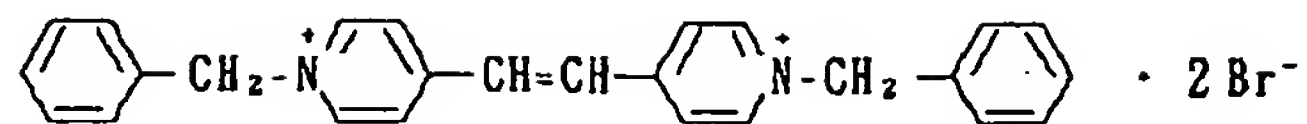
【0047】

30 【化12】

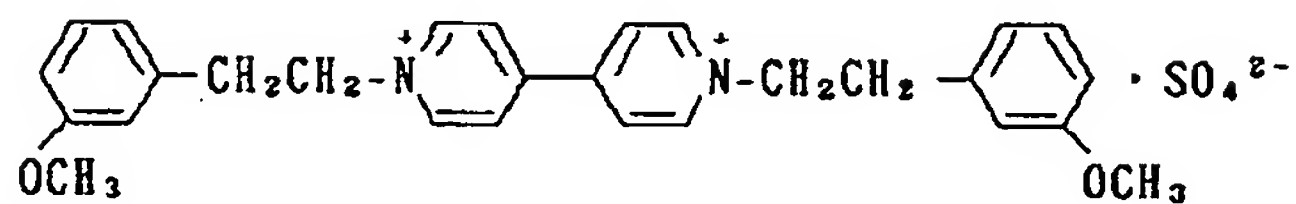
17

18

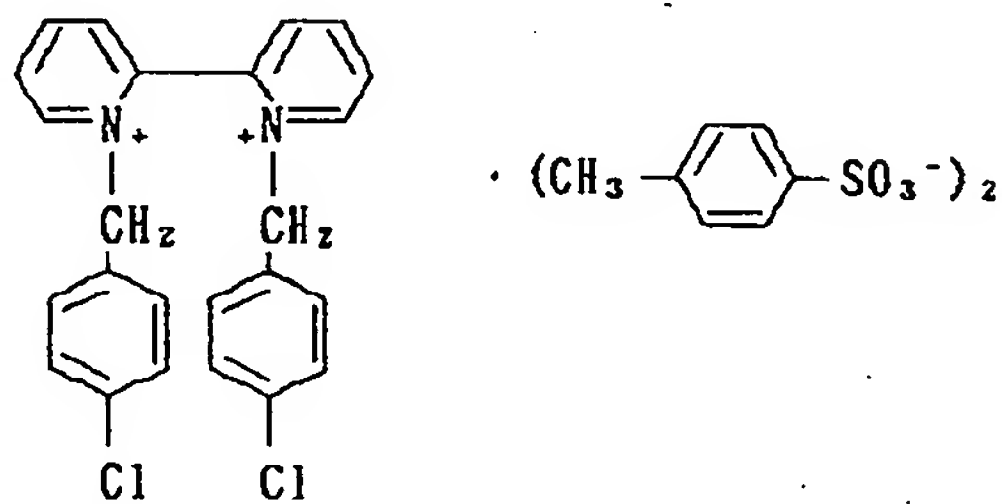
N-11.



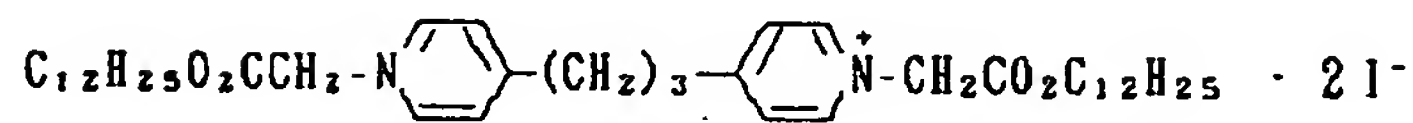
N-12.



N-13.



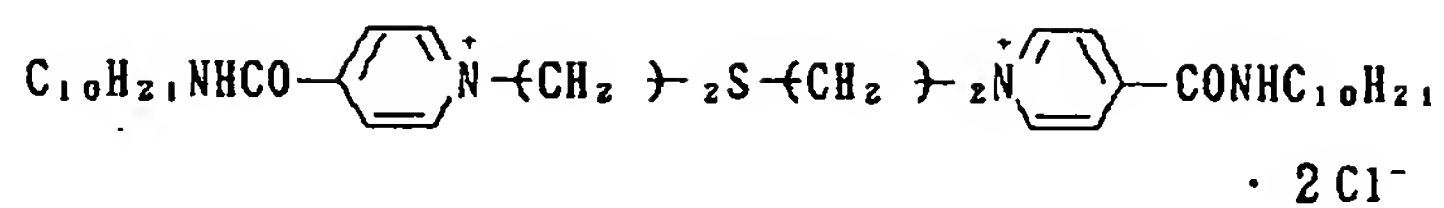
N-14.



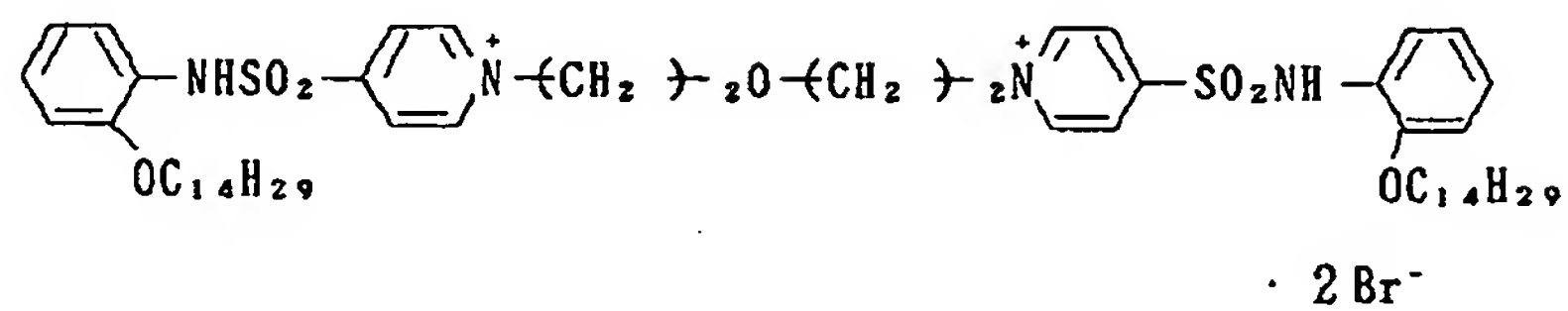
【0048】

【化13】

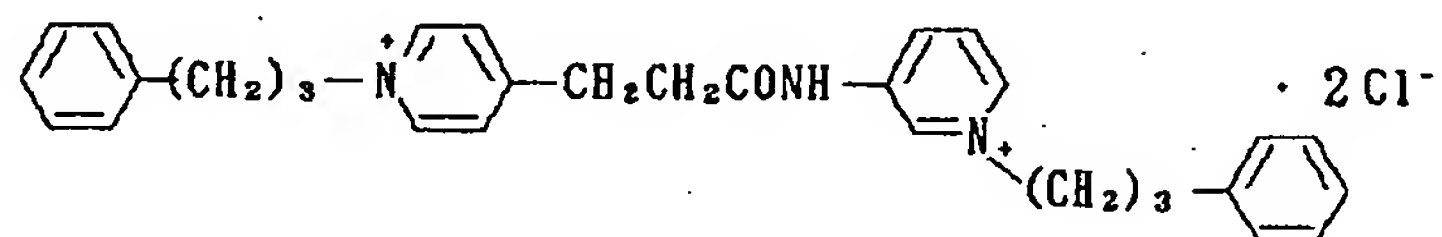
N-15.



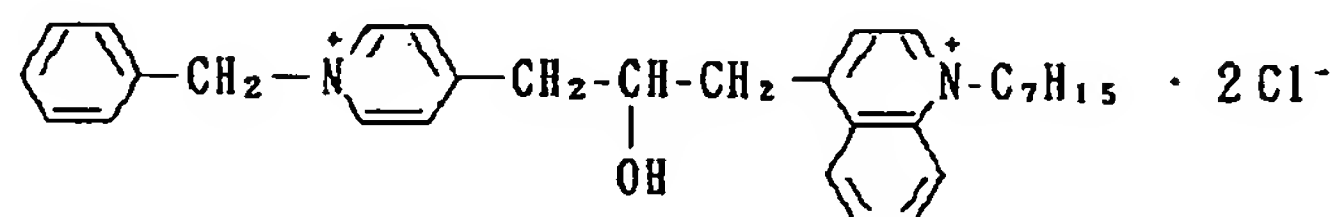
N-16.



N-17.



N-18.



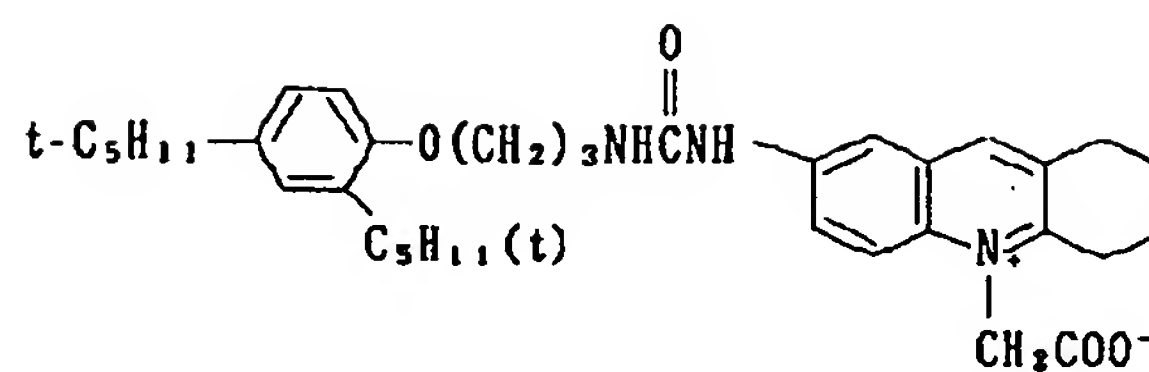
【0049】

【化14】

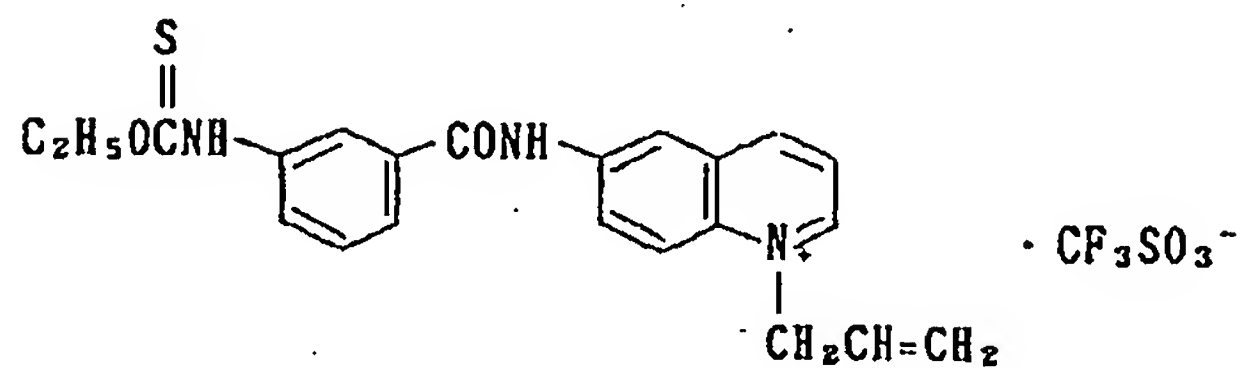
21

22

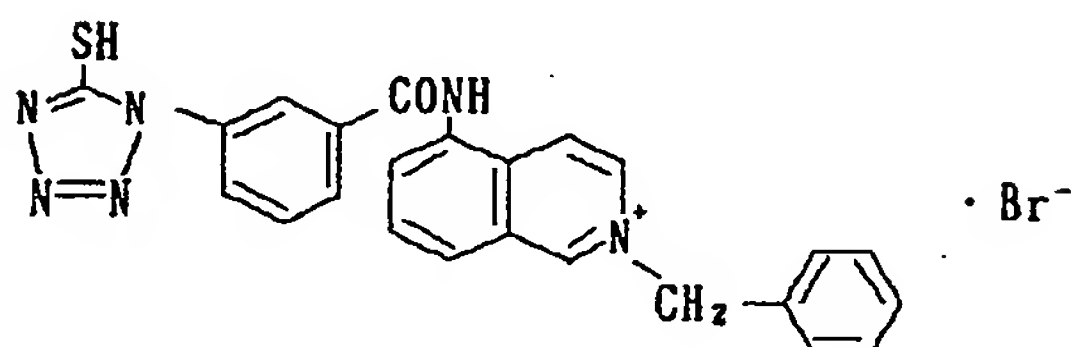
N-19.



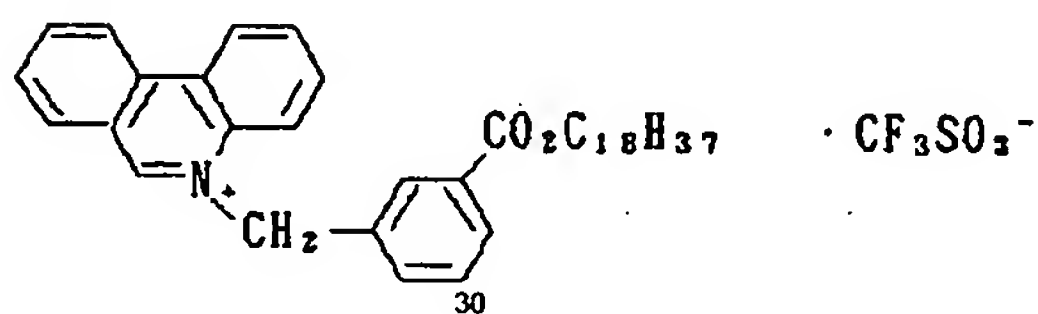
N-20.

· CF₃SO₃⁻

N-21.

· Br⁻

N-22.

· CF₃SO₃⁻

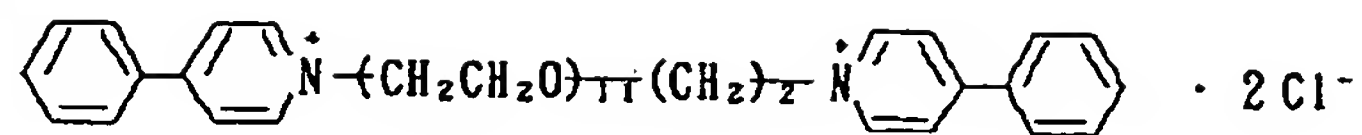
【0050】

【化15】

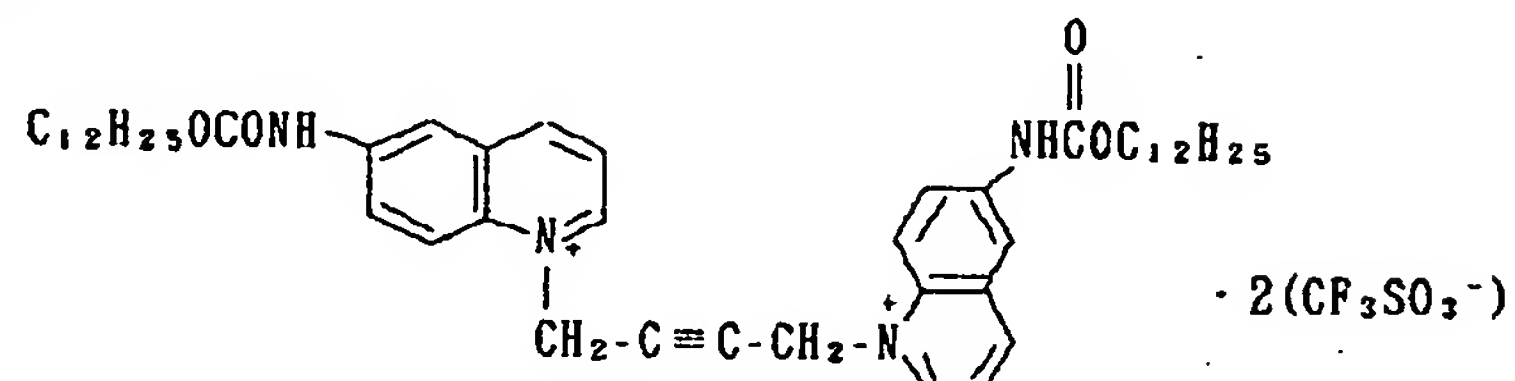
23

24

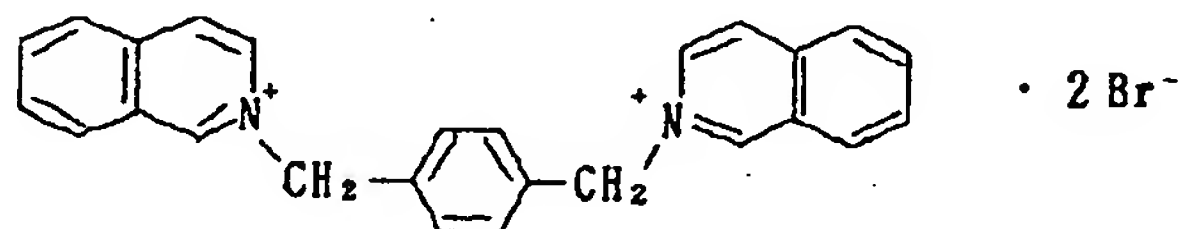
N-23.



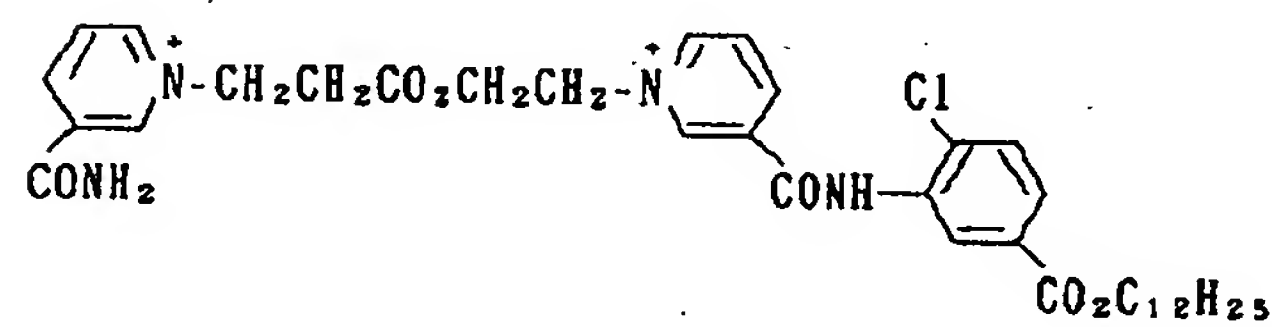
N-24.



N-25.



N-26.

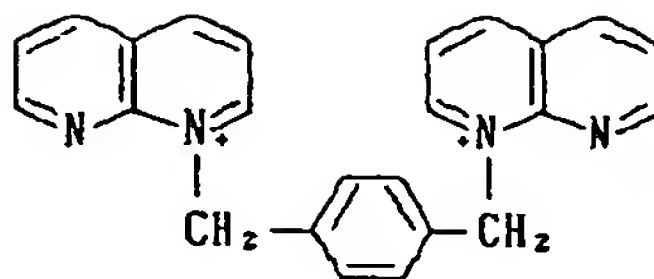


【0051】

【化16】

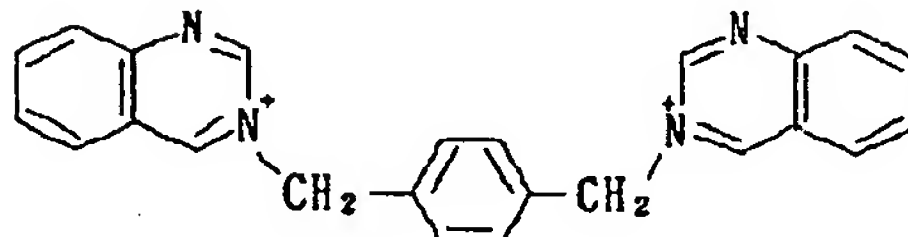
25

N-27.

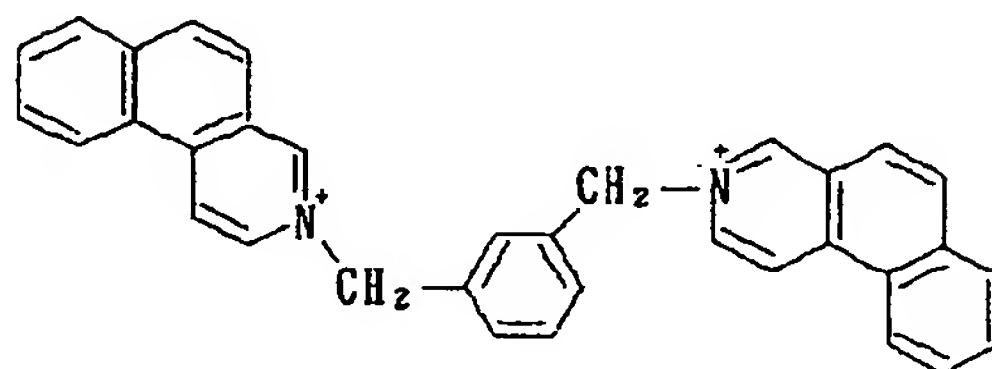
• 2 Br⁻

26

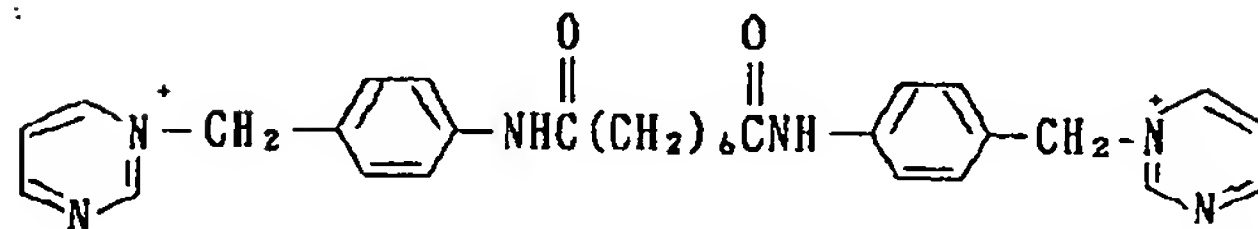
N-28.

• 2 Cl⁻

N-29.

• 2 Br⁻

N-30.

• 2 Br⁻

【0052】本発明の一般式(N-1)で表される化合物は以下に示される特許およびそれに引用された特許・文献に記載されている。すなわち特開平5-53231、同6-161009である。

【0053】本発明の一般式(N-1)で表される化合物をハロゲン化銀感光材料に添加する場合は、ハロゲン化銀乳剤層あるいはそれ以外の親水性コロイド層に含有させる。その添加時期はどの工程でもよいが、塗布直前に添加することが好ましい。本発明の化合物の添加量は、ハロゲン化銀粒子の組成や粒径、用いる化合物の種類により異なるが、ハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-6} モルから 1×10^{-1} モルの範囲が適切であり、 1×10^{-4} モルから 5×10^{-2} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-3} モルから 1×10^{-2} モルの範囲が特に好ましい。

【0054】次に染料の固体分散物について説明する。本発明の感光材料中に使用することができる染料の固体分散物は、種々の染料を使用することができるが、下記式(F)で表わされる染料が好ましい。

式(F) D-(X)_y

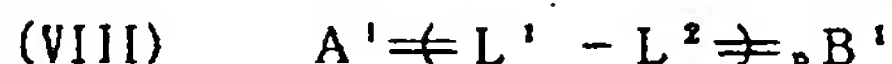
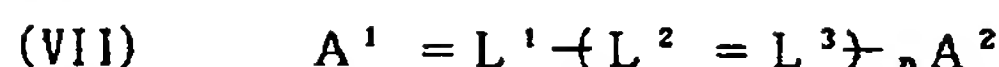
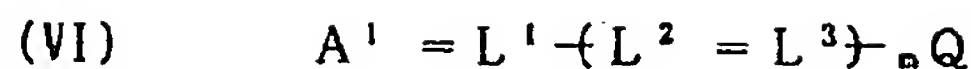
式(F)中、Dは発色団を有する化合物を表し、XはDに直接もしくは2価の連結基を介して結合した解離性プロトン又は解離性プロトンを有する基を表し、yは1~7の整数を表す。

【0055】Dで表される発色団を有する化合物は、多くの周知の色素化合物の中から選ぶことができる。これらの化合物としては、オキソノール色素、メロシアニン色素、シアニン色素、アリーリデン色素、アゾメチン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アントラキノ色素、インドアニリン色素を挙げることができる。

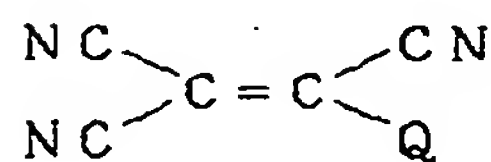
【0056】Xで表される解離性プロトン又は解離性プロトンを有する基は、式(F)で表される化合物が本発明のハロゲン化銀写真感光材料中に添加された状態では、非解離であり、式(F)の化合物を実質的に水不溶性にする特性を有し、同材料が現像処理される工程では、解離して式(F)の化合物を実質的に水可溶性にする特性を有する。これらの基の例としては、カルボン酸基、スルホンアミド基、アリールスルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基、オキソノール色素のエノール基、フェノール性水酸基などを挙げることができる。式(F)で表される化合物の内、より好ましいものは、下記式(VI)、(VII)、(VIII)及び(IX)で表される化合物である。

【0057】

【化17】



(IX)



【0058】式中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ酸性核を表す。 B^1 は塩基性核を表す。 Q は、アリール基又は複素環基を表し、 L^1 、 L^2 及び L^3 はそれぞれメチン基を表す。 m は、0、1、2 を表し、 n 、 p はそれぞれ 0、1、2、3 を表す。但し、式 (VI) ~ (IX) の化合物は、1 分子中に、カルボン酸基、スルホンアミド基、アリールスルファモイル基、スルホンカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基、オキシノール色素のエノール基、フェノール性水酸基からなる群より選ばれた少なくとも一個の基を有し、それ以外の水溶性基（例えば、スルホン酸基、リン酸基）を有しない。

【0059】 A^1 及び A^2 で表される酸性核は、環状のケトメチレン化合物又は電子吸引性基によって挟まれたメチン基を有する化合物が好ましい。環状のケトメチレン化合物の例としては、2-ピラゾリン-5-オン、ロダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、2, 4-オキサゾリジンジオン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、インダンジオン、ジオキソピラゾロピリジン、ヒドロキシピリドン、ピラゾリジンジオン、2, 5-ジヒドロフラン-2-オンを挙げることができる。これらは置換基を有していてもよい。電子吸引性基によって挟まれたメチレン基を有する化合物は、 $Z^1 \text{CH}_2 Z^2$ と表すことができる。ここに Z^1 および Z^2 はそれぞれ $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_2 \text{R}^1$ 、 $-\text{COR}^1$ 、 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{CONHR}^2$ 、 $-\text{SO}_2 \text{NHR}^2$ 、 $-\text{C} [= \text{C} (\text{CN})_2] \text{R}^1$ 、又は $-\text{C} [= \text{C} (\text{CN})_2] \text{NHR}^1$ を表す。 R^1 は、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、 R^2 は水素原子、 R^1 で表される基を表し、そしてこれらはそれぞれ置換基を有していてもよい。

【0060】 B^1 で表される塩基性核の例としては、ピリジン、キノリン、インドレニン、オキサゾール、イミダゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾリン、ナフトオキサゾール、ピロールを挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していてもよい。

【0061】 Q で表されるアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していてもよい。 Q で表される複素環基の例としては、ピロール、インドール、フラン、チ

オフエン、イミダゾール、ピラゾール、インドリジン、キノリン、カルバゾール、フェノチアジン、フェノキサジン、インドリン、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、チアジアジン、ピラン、チオピラン、オキサジアゾール、ベンゾキノリン、チアジアゾール、ピロロチアゾール、ピロロピリダジン、テトラゾール、オキサゾール、クマリン、およびクマロンを挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していてもよい。

【0062】 L^1 、 L^2 及び L^3 で表されるメチン基は、置換基を有していてもよく、その置換基同士が連結して 5 又は 6 員環（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン）を形成していてもよい。

【0063】上述した各基が有していてもよい置換基は、式 (F) ならびに式 (VI) ~ (IX) の化合物を pH 5 ~ pH 7 の水に実質的に溶解させるような置換基でなければ特に制限はない。例えば、以下の置換基を挙げることができる。カルボン酸基、炭素数 1 ~ 10 のスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、 n -オクタンスルホンアミド）、炭素数 0 ~ 10 のスルファモイル基（例えば、無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ブチルスルファモイル）、炭素数 2 ~ 10 のスルホンカルバモイル基（例えば、メタンスルホンカルバモイル、プロパンスルホンカルバモイル、ベンゼンスルホンカルバモイル）、炭素数 1 ~ 10 のアシルスルファモイル基（例えば、アセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ピバロイルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル）、炭素数 1 ~ 8 の鎖状又は環状のアルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、ベンジル、フェニエチル、4-カルボキシベンジル、2-ジエチルアミノエチル）、炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基（例えば、ビニル、アリル）、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ）、ハロゲン原子（例えば、F、Cl、Br）、炭素数 0 ~ 10 のアミノ基（例えば、無置換のアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ）、炭素数 2 ~ 10 のエステル基（例えば、メトキシカルボニル）、炭素数 1 ~ 10 のアミド基（例えば、アセチルアミノ、ベンズアミド）、炭素数 1 ~ 10 のカルバモイル基（例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル）、炭素数 6 ~ 10 のアリール基（例えば、フェニル、ナフチル、4-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、3, 5-ジカルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ブタンスルホンアミドフェニル）、炭素数 6 ~ 10 のアリーロキシ基（例えば、フェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-メチルフェノ

キシ、ナフトキシ)、炭素数1~8のアルキルチオ基
(例えば、メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ)、
炭素数6~10のアリールチオ基(例えば、フェニルチ
オ、ナフチルチオ)、炭素数1~10のアシル基(例え
ば、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル)、炭素数1
~10のスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ベン
ゼンスルホニル)、炭素数1~10のウレイド基(例
えば、ウレイド、メチルウレイド)、炭素数2~10の
ウレタン基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、エト
キシカルボニルアミノ)、シアノ基、水酸基、ニトロ

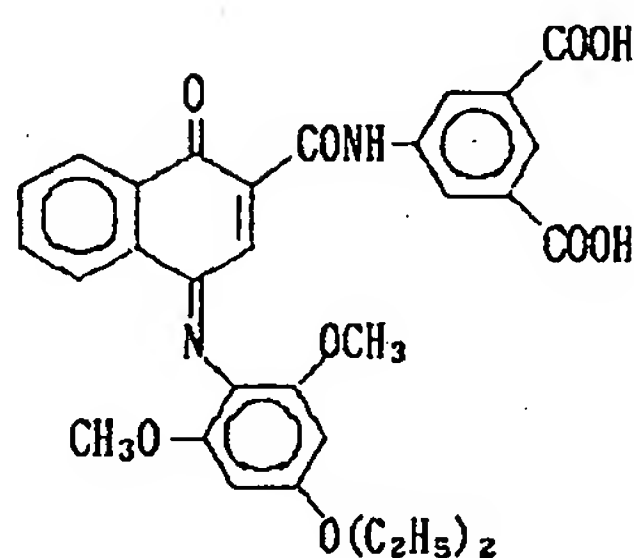
(F-1)

基、複素環基(例えば、5-カルボキシベンゾオキサゾ
ール環、ピリジン環、スルホラン環、ピロール環、ピロ
リジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン
環、フラン環、を挙げることができる。

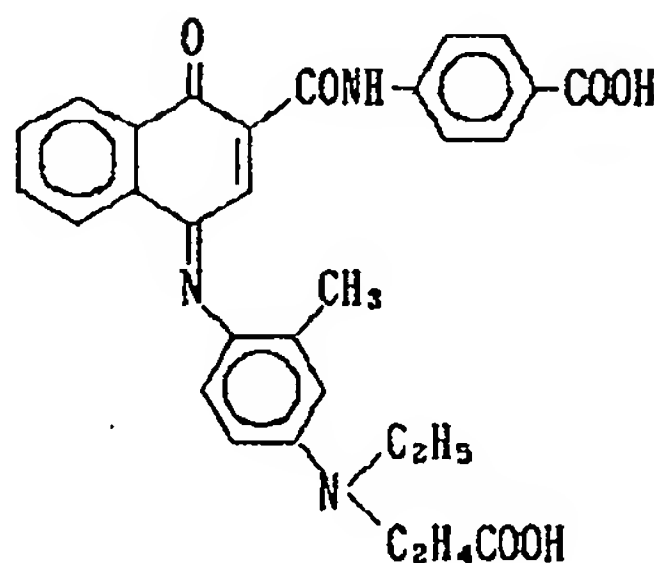
【0064】以下に、本発明に用いられる式(F)なら
びに式(VI)~(IX)で表される化合物の具体例を記載
する。

【0065】

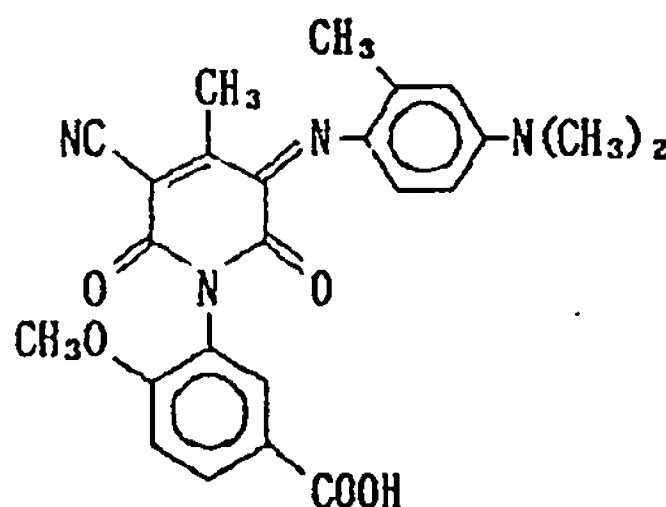
【化18】



(F-2)



(F-3)



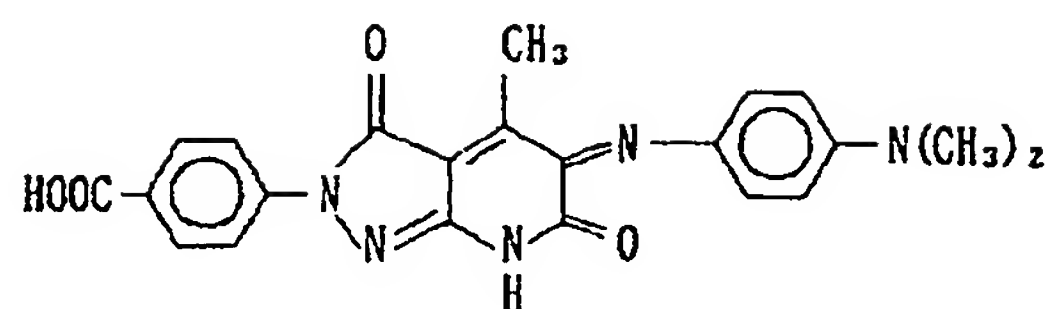
【0066】

【化19】

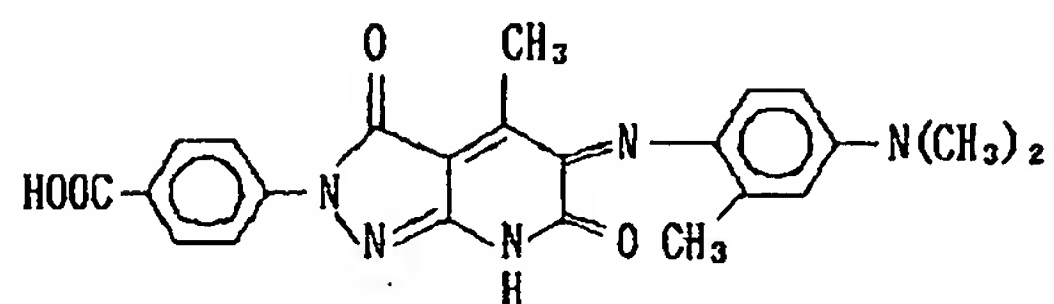
31

32

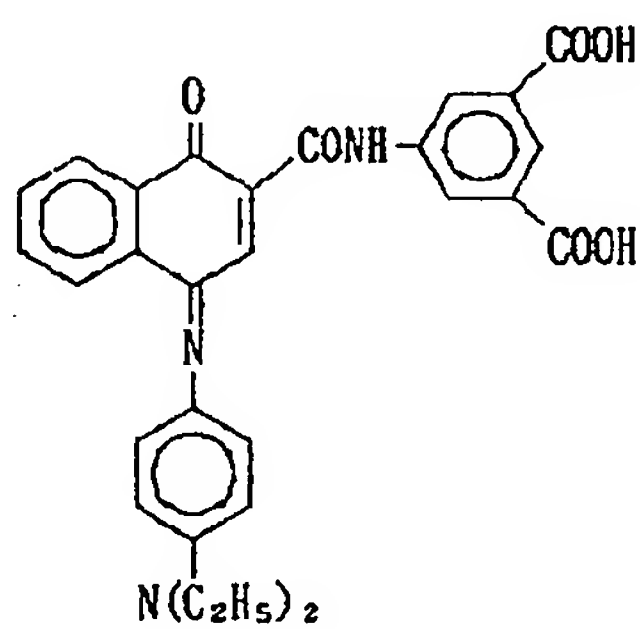
(F-4)



(F-5)



(F-6)



【0067】

【化20】

30

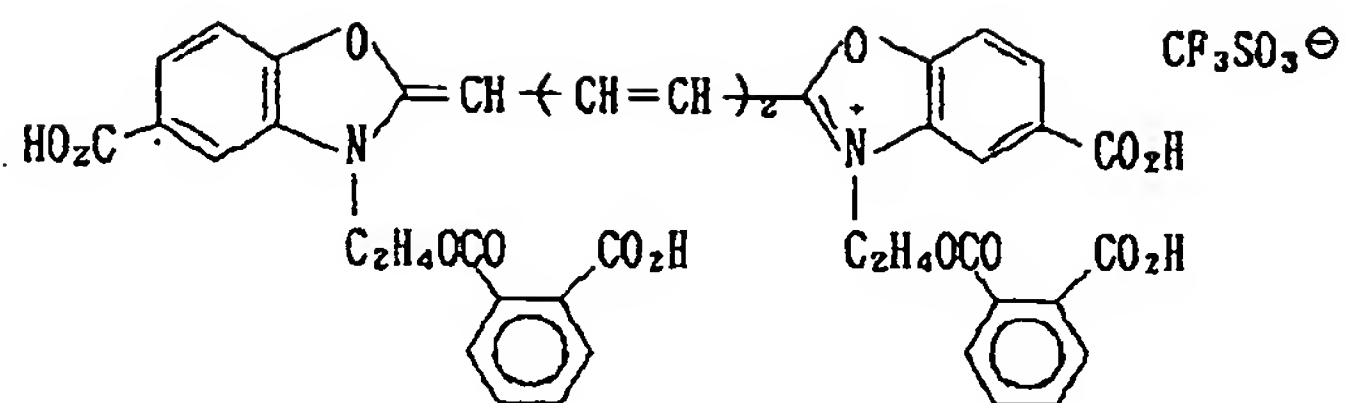
40

50

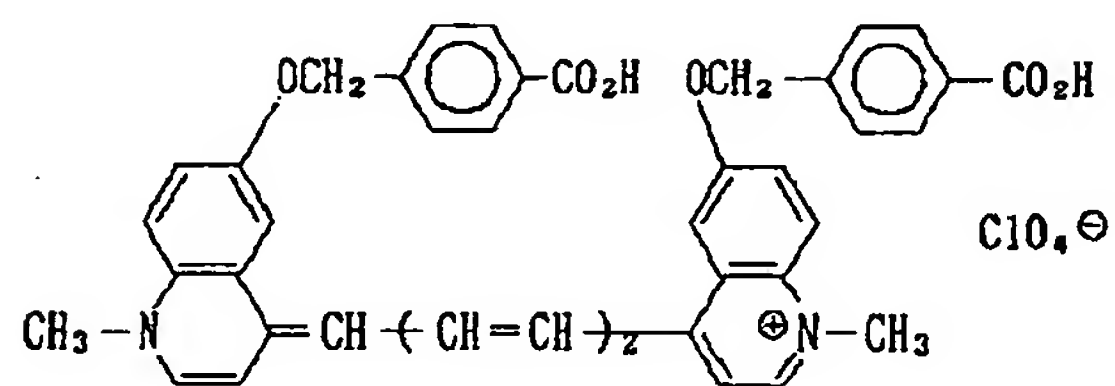
33

34

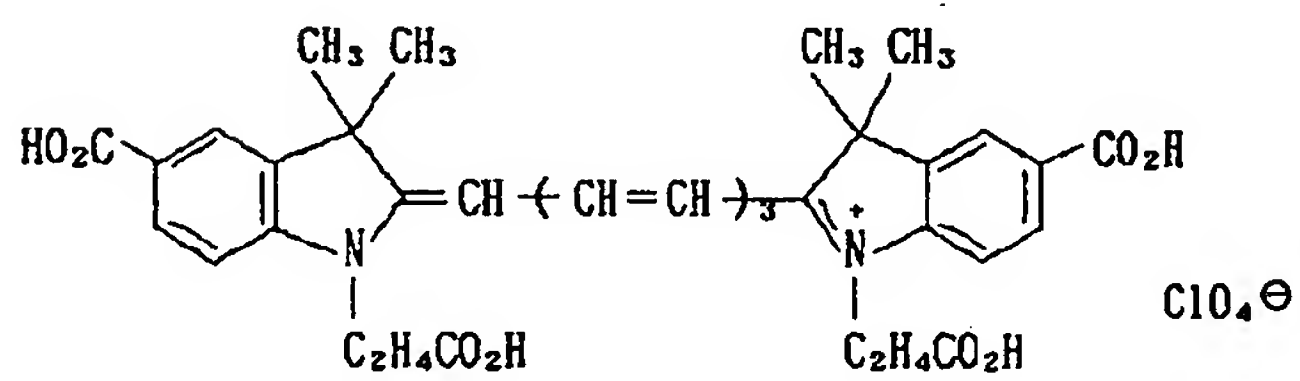
(F-6)



(F-7)



(F-8)



【0068】

【化21】

30

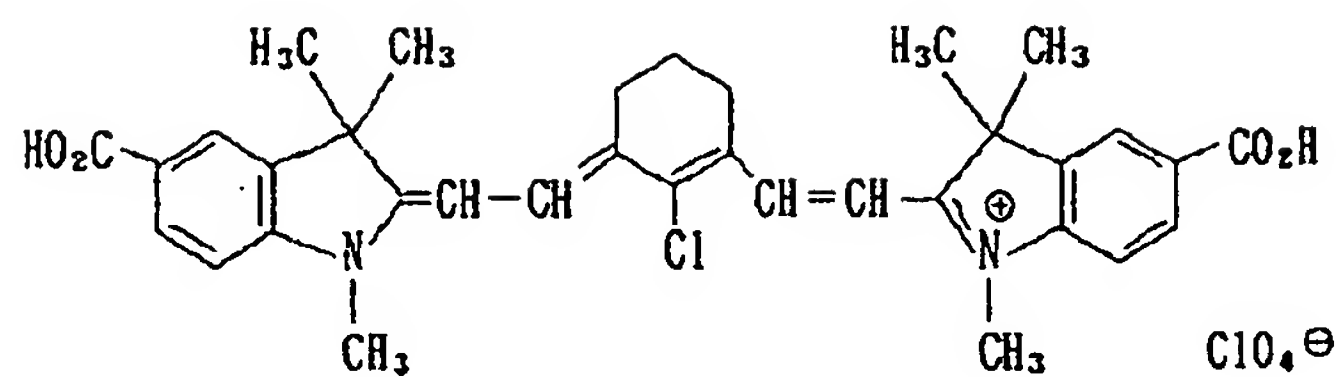
40

50

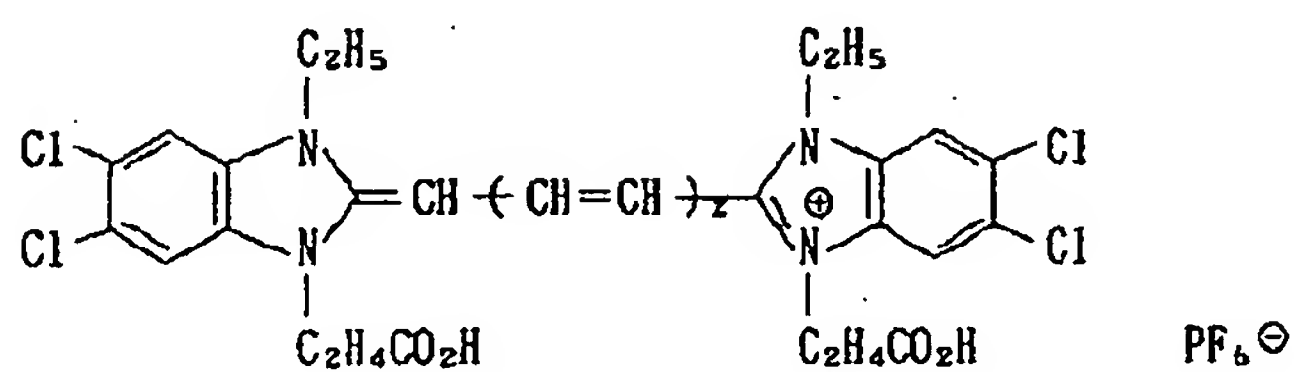
35

36

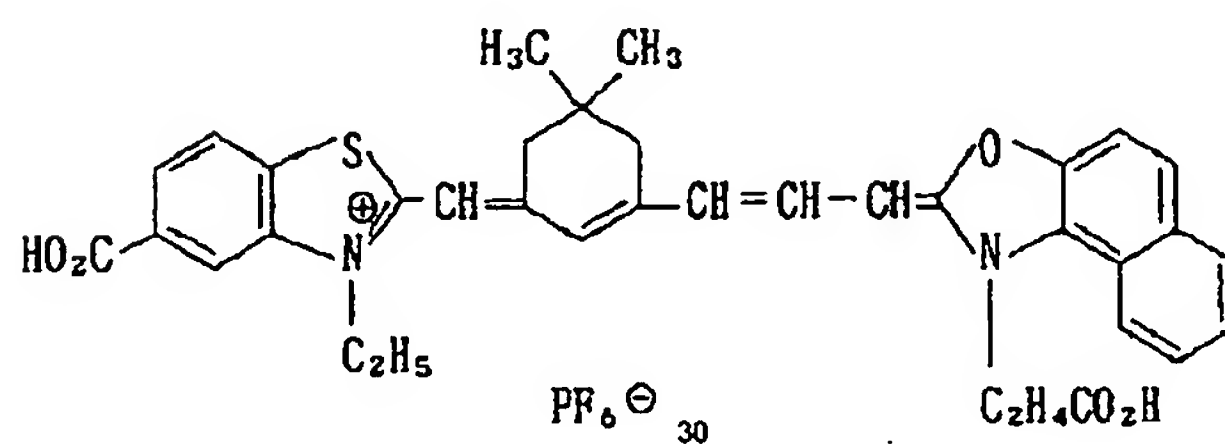
(F-9)



(F-10)



(F-11)



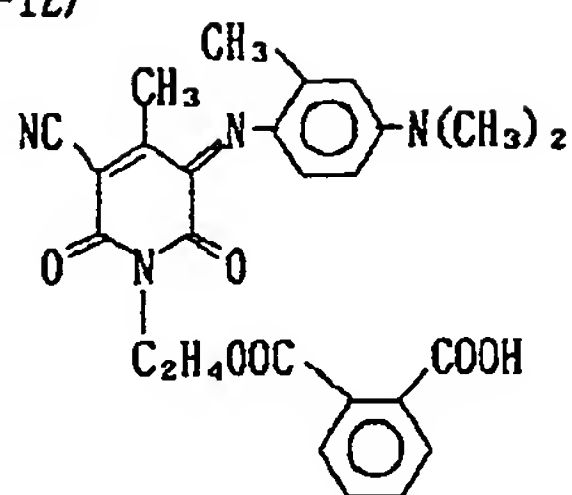
【0069】

【化22】

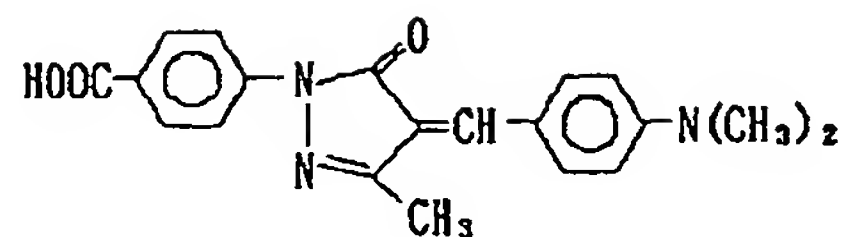
37

38

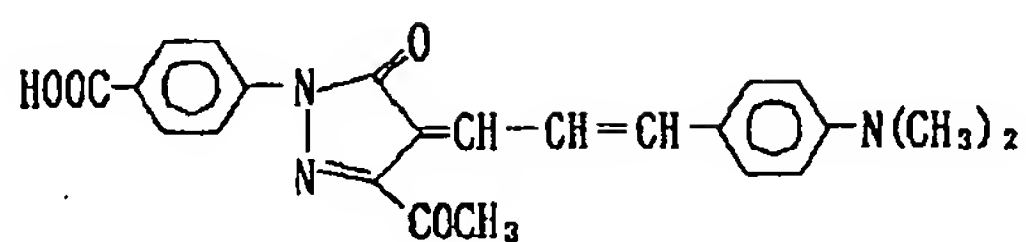
(F-12)



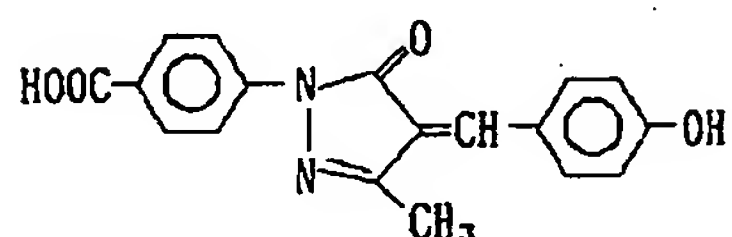
(VI-1)



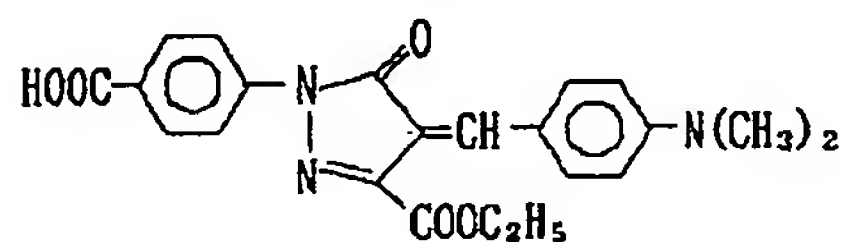
(VI-2)



(VI-3)

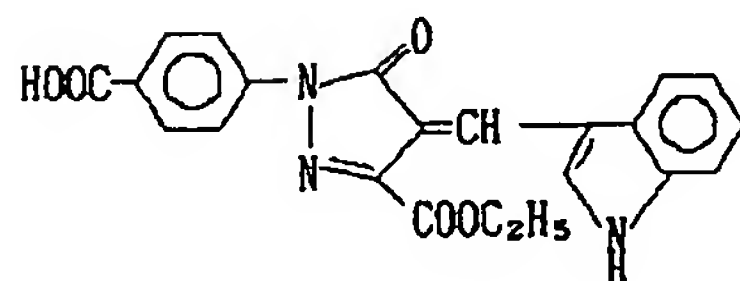


(VI-4)



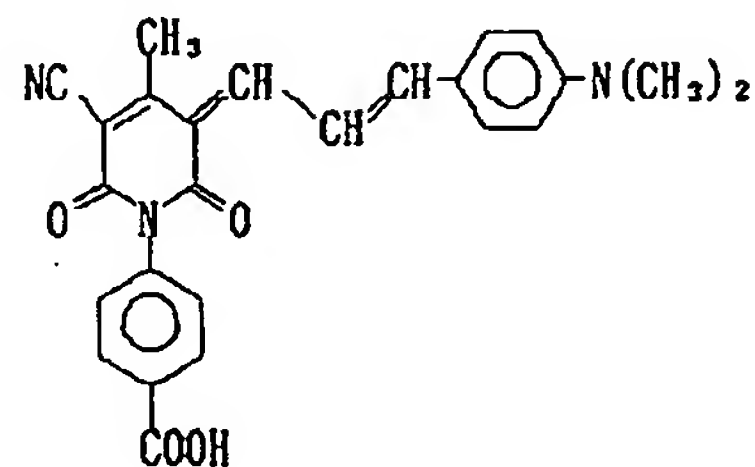
[0070]

(VI-5)

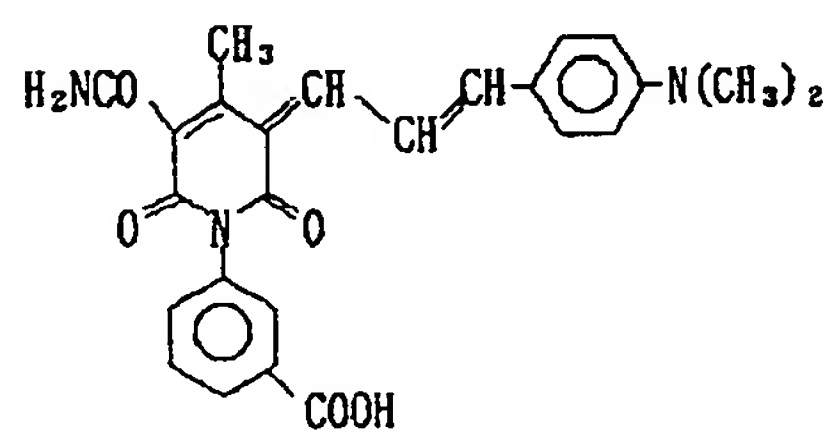


[化23]

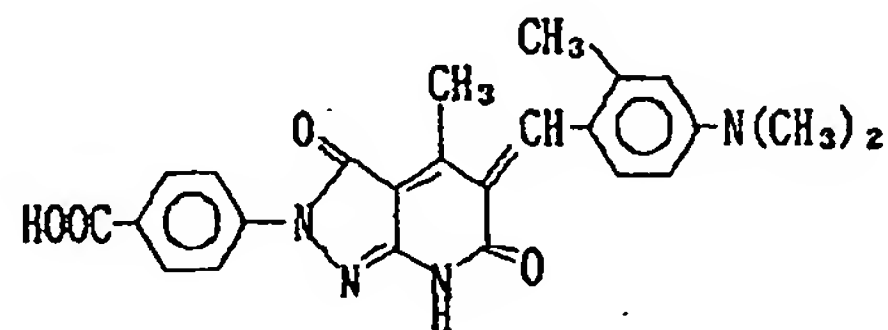
(VI-6)



(VI-7)



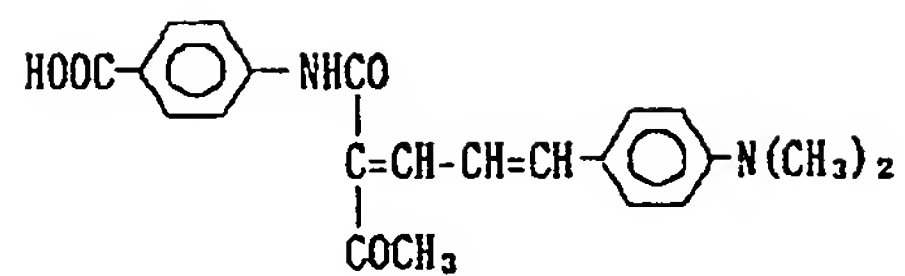
(VI-8)



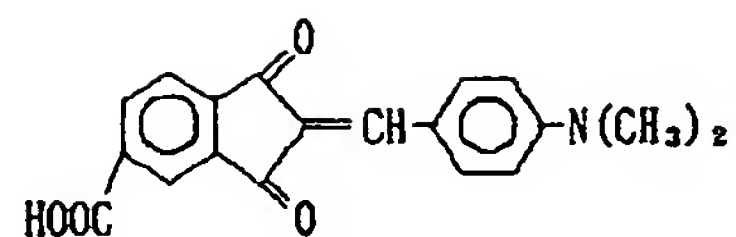
[0071]

[化24]

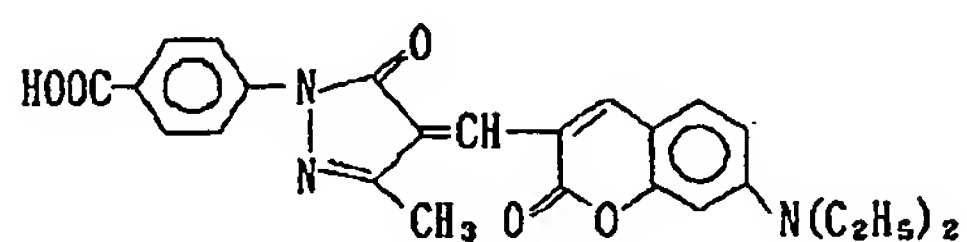
(VI-9)



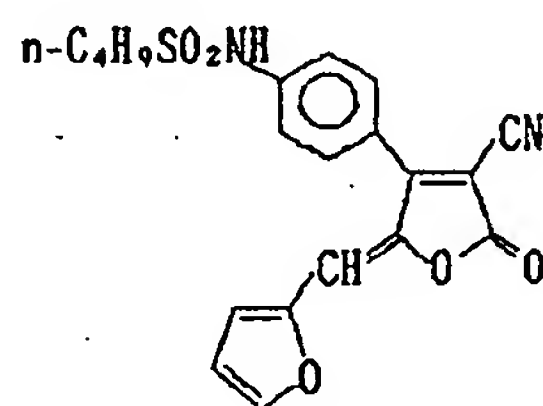
(VI-10)



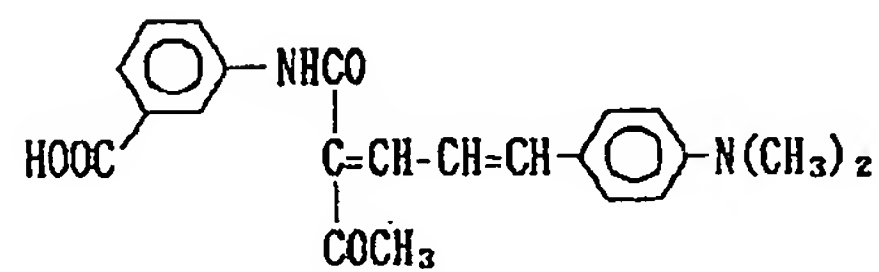
(VI-11)



(VI-12)



(VI-13)



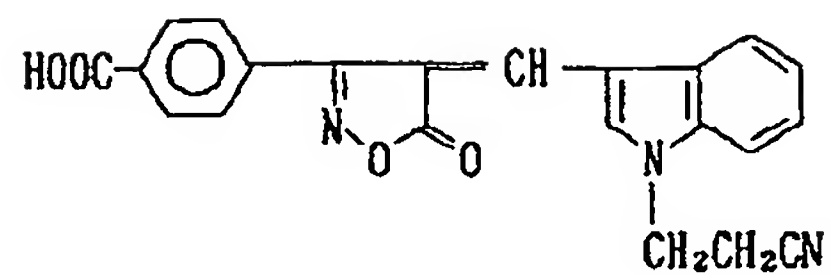
【0072】

30 【化25】

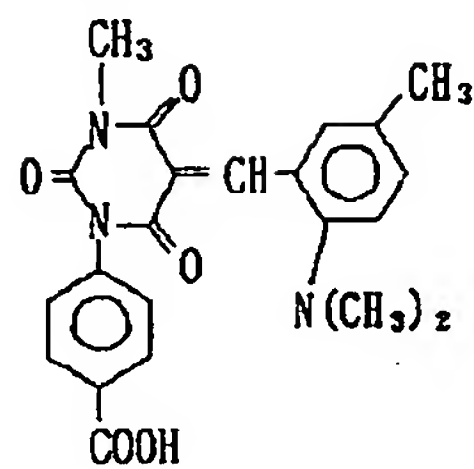
41

42

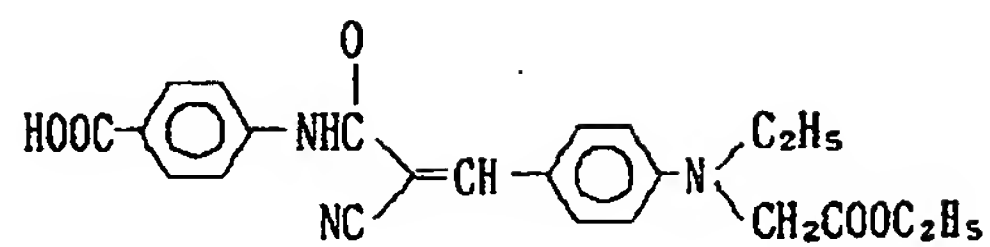
(VI-14)



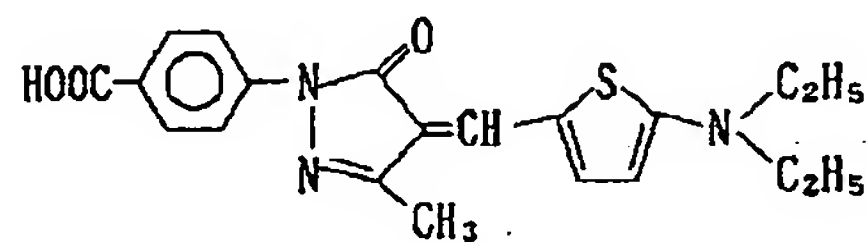
(VI-15)



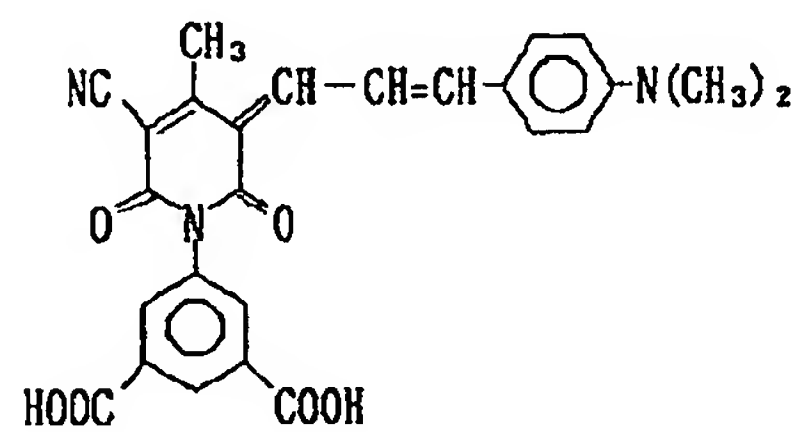
(VI-16)



(VI-17)



(VI-18)



【0073】

【化26】

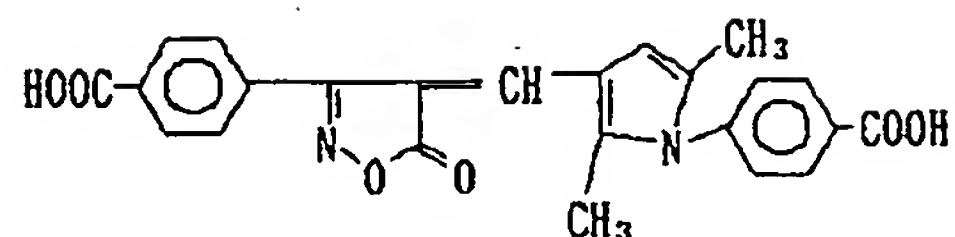
40

50

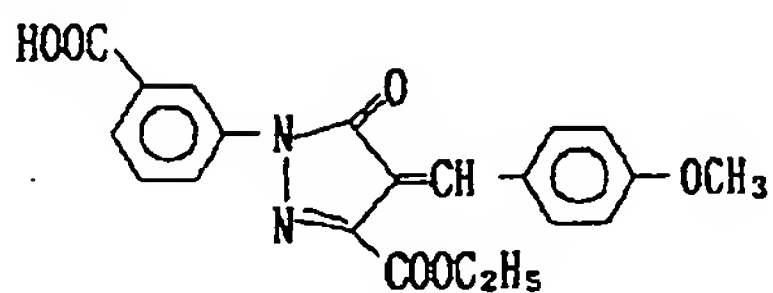
43

44

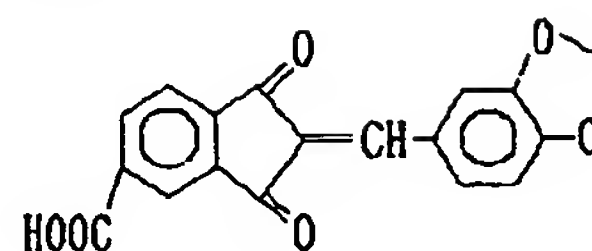
(VI-19)



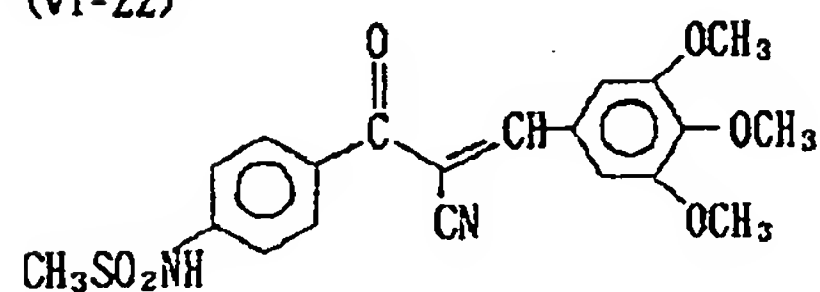
(VI-20)



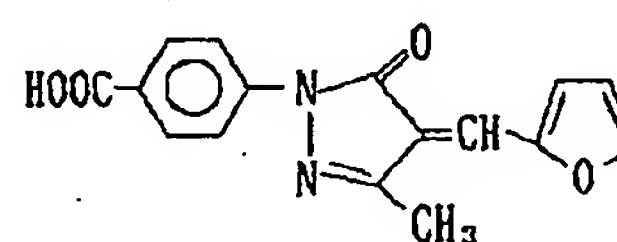
(VI-21)



(VI-22)

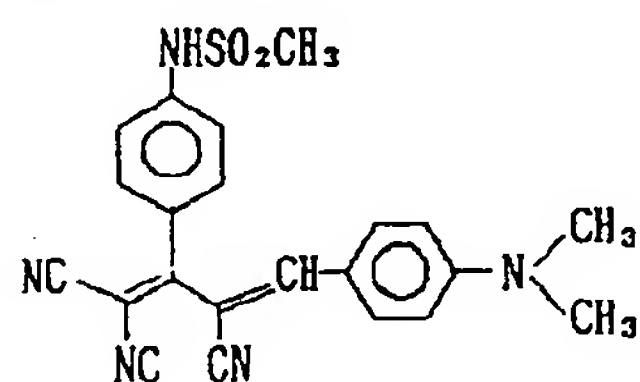
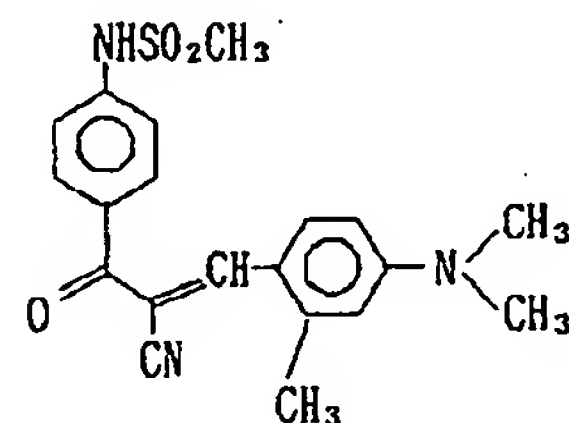


(VI-23)

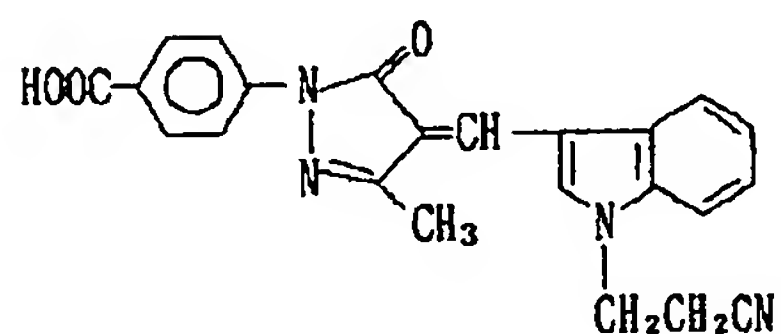


【0074】

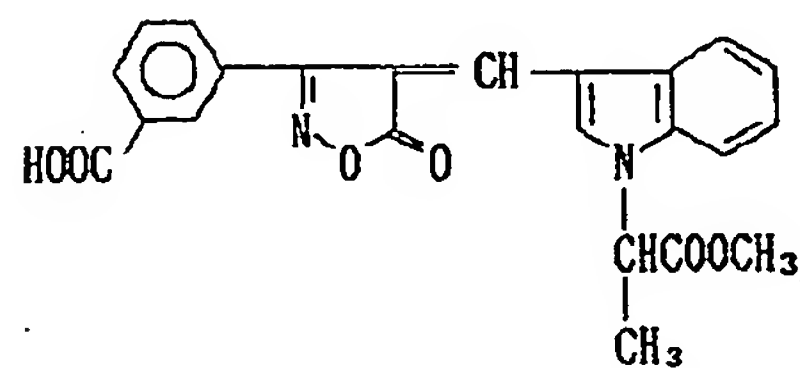
(VI-24)

【化27】
(VI-25)

(VI-26)



(VI-27)



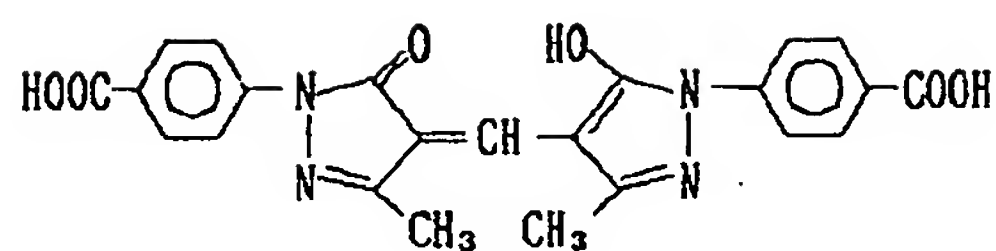
【0075】

【化28】

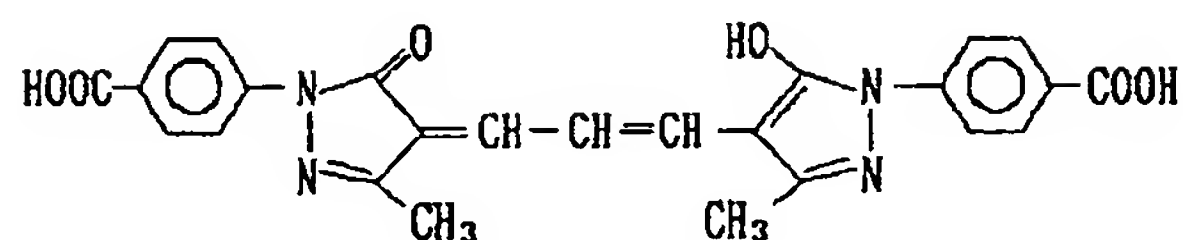
45

46

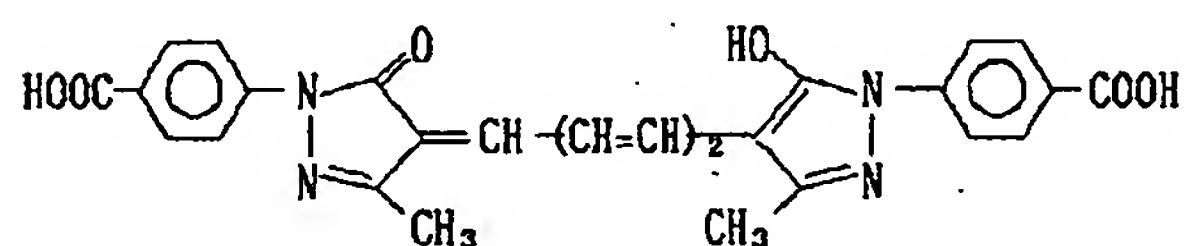
(VII-1)



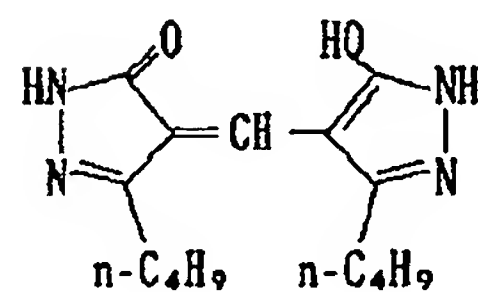
(VII-2)



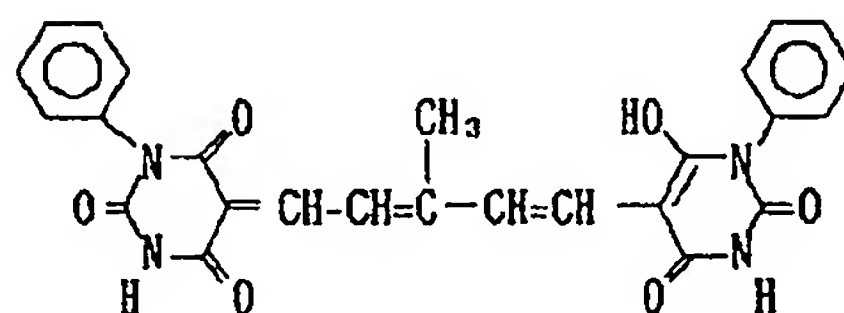
(VII-3)



(VII-4)

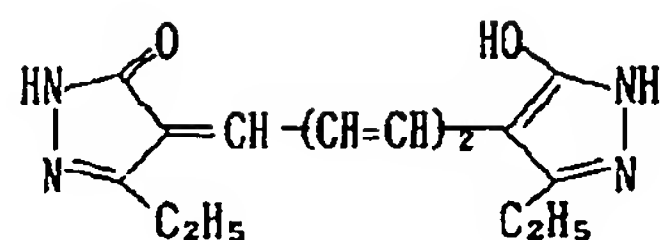
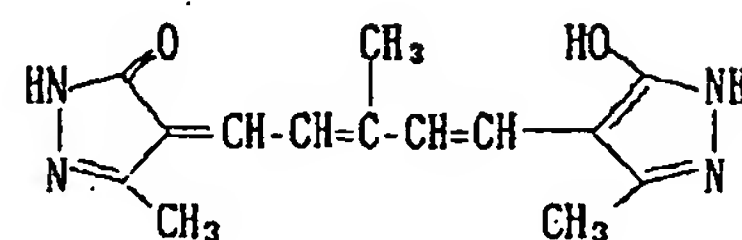


(VII-5)

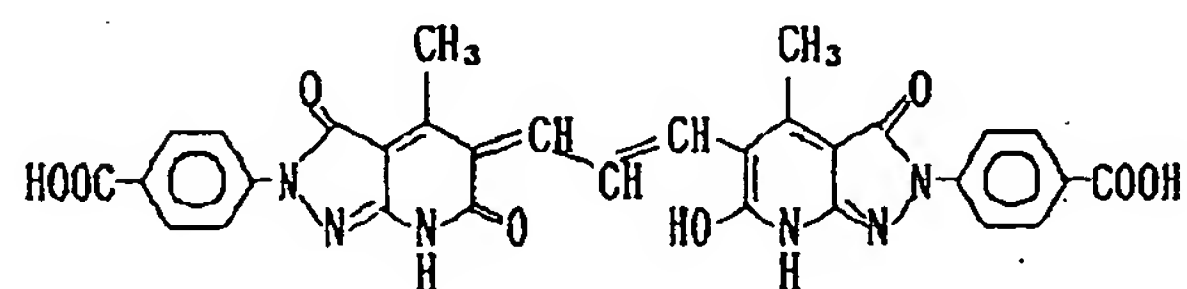


【0076】

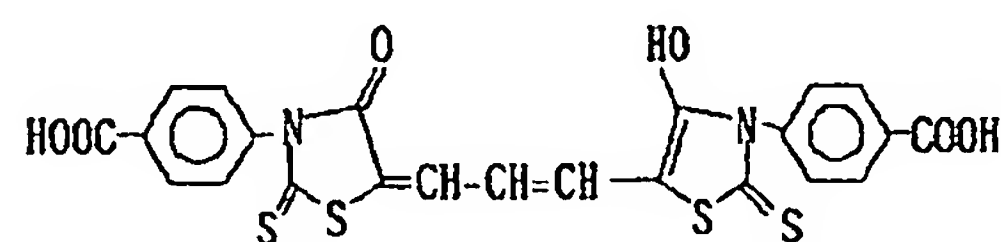
(VII-6)

【化29】
(VII-7)

(VII-8)



(VII-9)

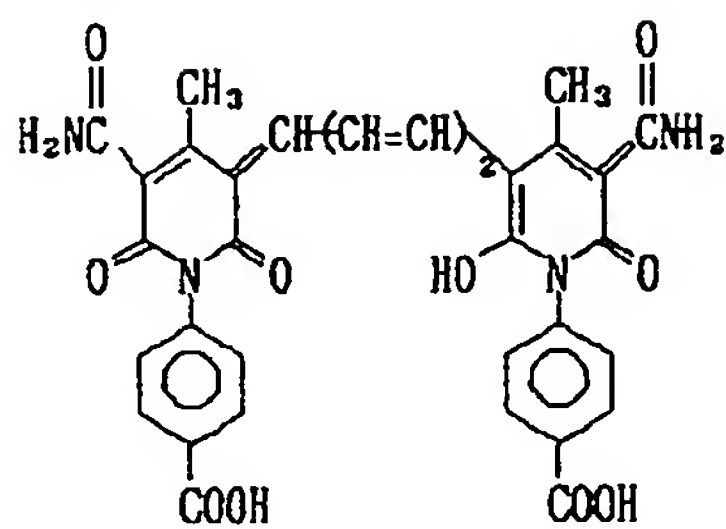


【0077】

50 【化30】

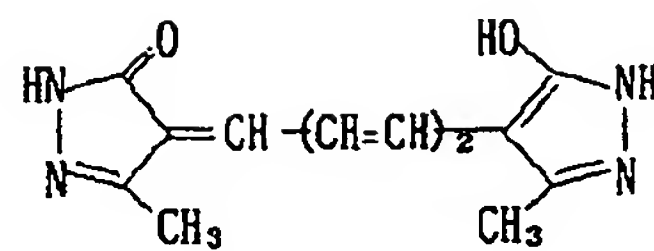
47

(VII-10)

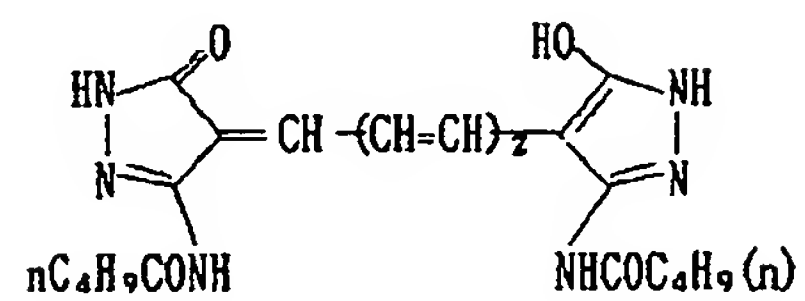


48

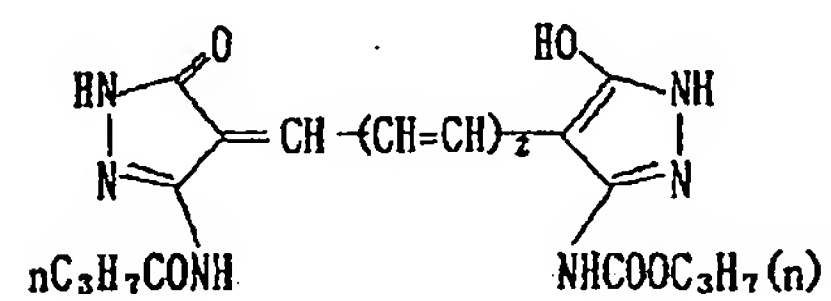
(VII-11)



(VII-12)



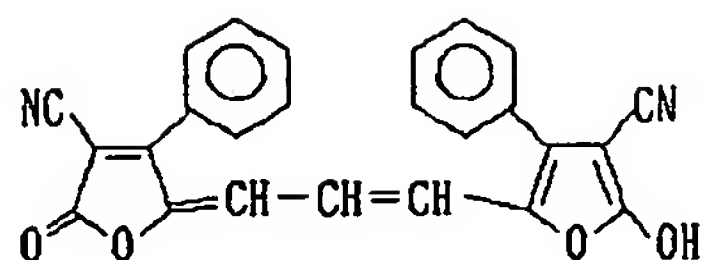
(VII-13)



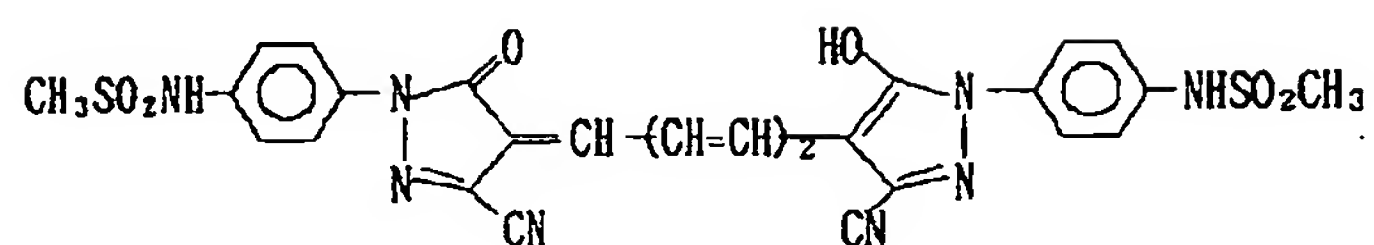
【 0 0 7 8 】

【 化 3 1 】

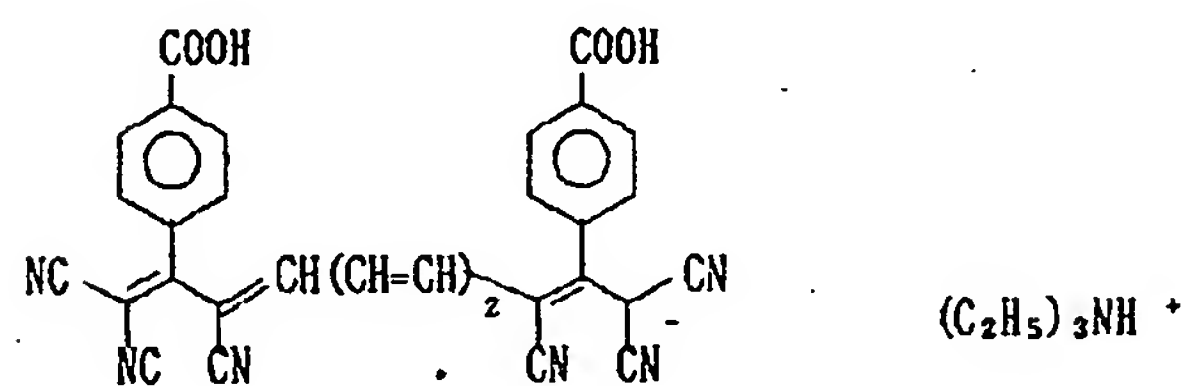
(VII-14)



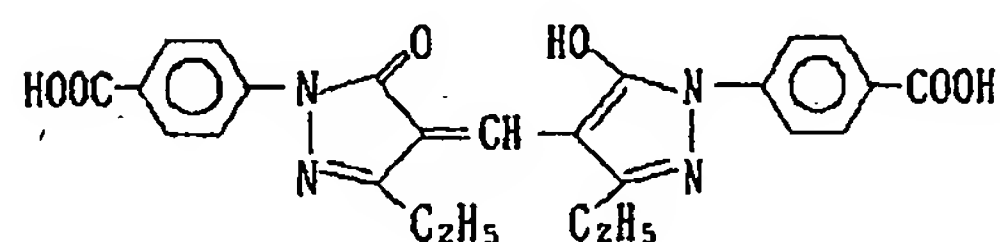
(VII-15)



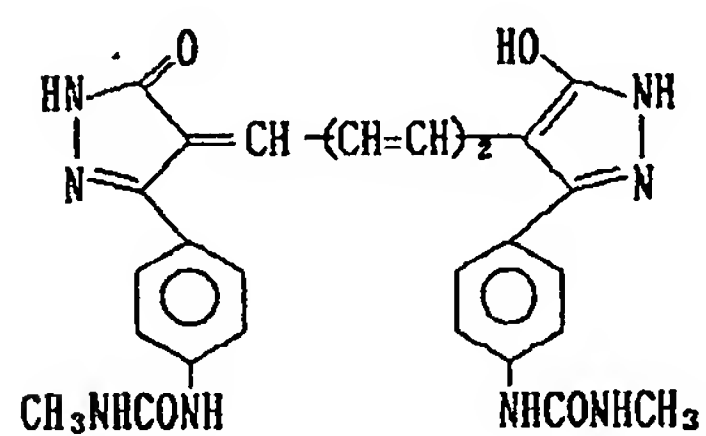
(VII-16)



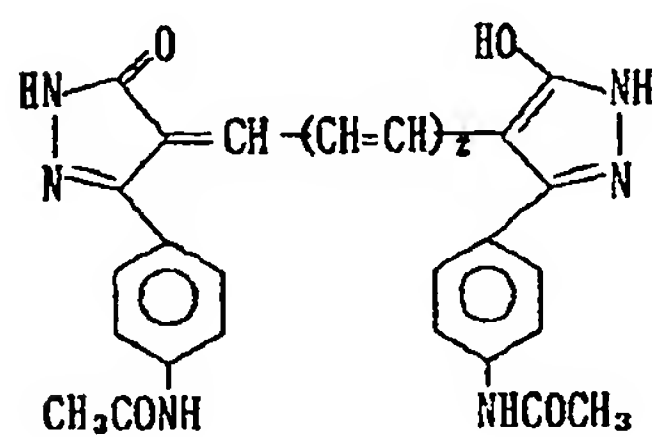
(VII-17)



(VII-18)



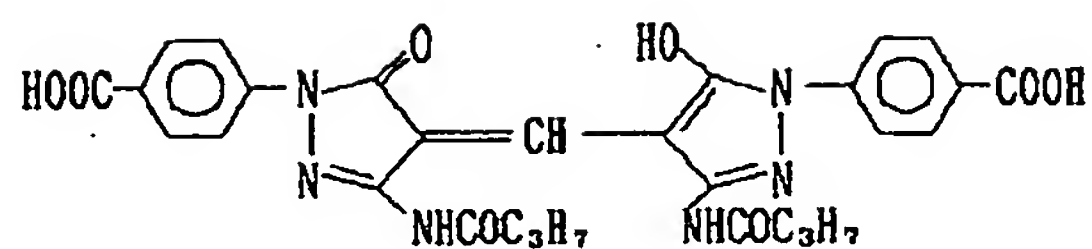
(VII-19)



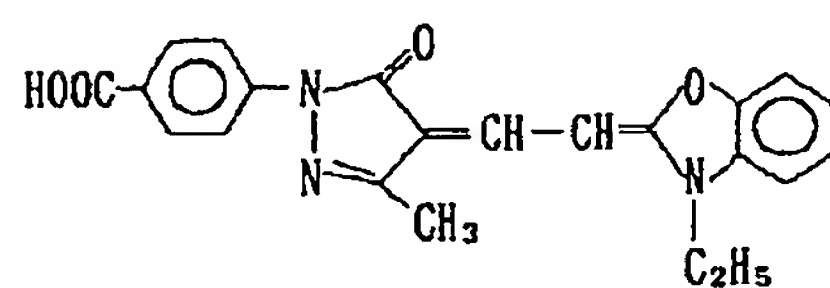
51

52

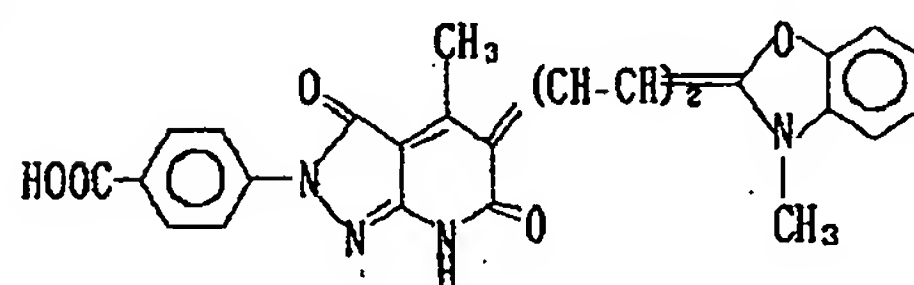
(VII-20)



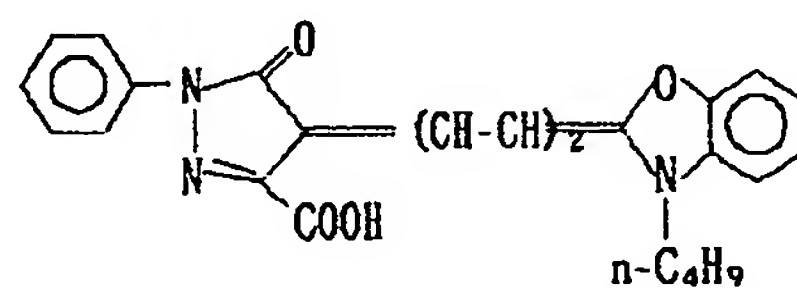
(VIII-1)



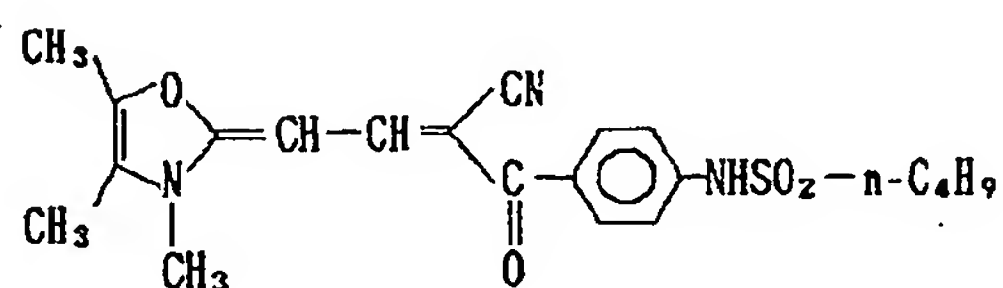
(VIII-2)



(VIII-3)



(VIII-4)



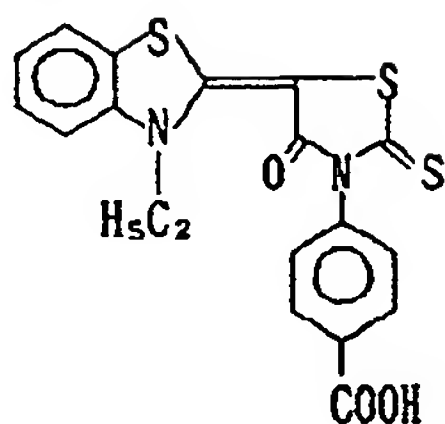
【0080】

【化33】

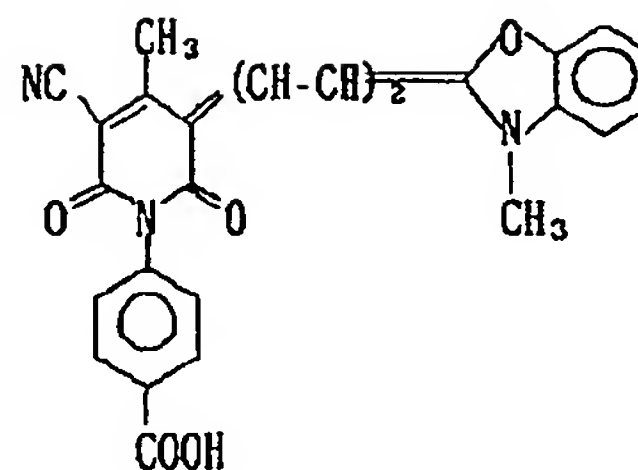
53

54

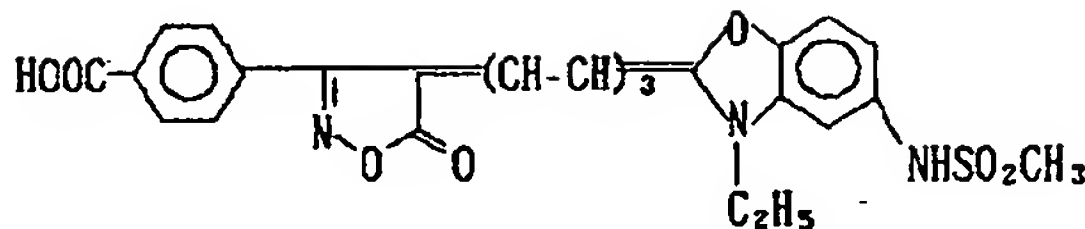
(VIII-5)



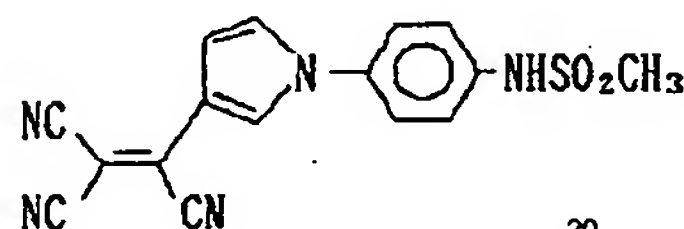
(VIII-6)



(VIII-7)



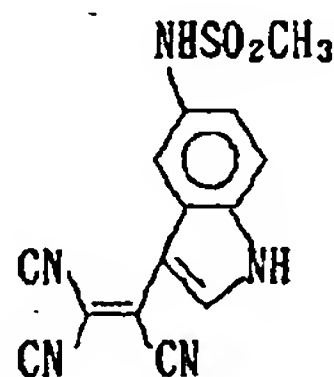
(IX-1)



20

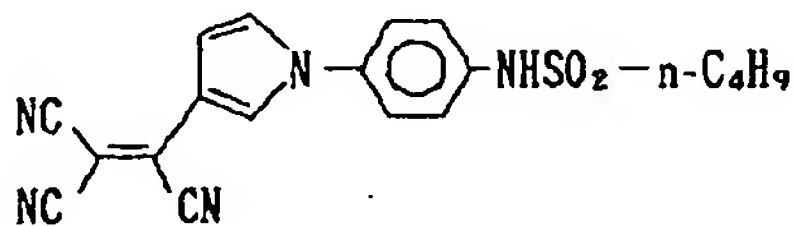
【0081】

(IX-2)



【化34】

(IX-3)



【0082】本発明に用いられる染料は、国際特許WO 88/04794号、ヨーロッパ特許EP0274723A1号、同276566号、同299435号、特開昭52-92716号、同55-155350号、同55-155351号、同61-205934号、同48-68623号、米国特許2527583号、同3486897号、同3746539号、同3933798号、同4130429号、同4040841号、特開平2-282244号、同3-7931号、同3-167546号等の明細書あるいは公報に記載されている方法又はその方法に準じて合成できる。

【0083】式(F)で表される染料は、微粉末(微結晶粒子)の固体分散物として用いる。染料の微(結晶)粒子固体分散物は、所望により適当な溶媒(水、アルコールなど)を用い、分散剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミ

ル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル)を用い機械的に調製することができる。また、染料の微(結晶)粒子は、分散用界面活性剤を用いて、染料を適当な溶媒中で溶解させた後、染料の貧溶媒に添加して微結晶を析出させる方法や、pHをコントロールさせることによってまず染料を溶解させ、その後pHを変化させて微結晶化する方法などを利用して得ることができる。染料の微粉末を含有してなる層は、このようにして得た染料の微(結晶)粒子を適当なバインダー中に分散させることによってほぼ均一な粒子の固体分散物として調製した後、これを所望の支持体上に塗設することによって設けることができる。また解離状態の染料を塩の形で塗布した後、酸性のゼラチンを上塗りすることにより分散固定を塗布時に得る方法を用いることによっても設けることができる。上記バインダーは感光性乳剤層や非感光性層に用いることができる親水性のコロイドで

50

あれば特に制限されないが、通常ゼラチン又は合成ポリマーが用いられる。分散用界面活性剤としては、公知の界面活性剤を用いることができ、アニオン性、ノニオン性、両性の界面活性剤が好ましい。特にアニオン性及び／又はノニオン性界面活性剤の使用が好ましい。

【0084】固体分散物中の染料の微粒子は、平均粒子径 $0.005\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 、更に好ましくは、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0085】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤はハロゲン組成に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、沃塩臭化銀、臭化銀、沃臭化銀など、いずれも使用できる。ハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体、八面体、不定型、板状いずれでも良いが、立方体が好ましい。ハロゲン化銀の平均粒径は $0.1\mu\text{m} \sim 0.7\mu\text{m}$ が好ましいが、より好ましくは $0.2 \sim 0.5\mu\text{m}$ であり、 $\{(\text{粒径の標準偏差}) / (\text{平均粒径})\} \times 100$ で表される変動係数が 15% 以下、より好ましくは 10% 以下の粒径分布の狭いものが好ましい。ハロゲン化銀粒子は内部と表層が均一な層からなっているとしても、異なる層からなっているとしても良い。本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Dufin 著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Press 刊、1964年) などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0086】可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせなどのいずれを用いても良い。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの型式としてハロゲン化銀の生成される液相中の pAg を一定に保つ方法、すなわち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。またアンモニア、チオエーテル、四置換チオ尿素等のいわゆるハロゲン化銀溶剤を使用して粒子形成させることが好ましい。より好ましくは四置換チオ尿素化合物であり、特開昭 53-82408号、同 55-77737号に記載されている。好ましいチオ尿素化合物はテトラメチルチオ尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリンチオンである。コントロールド・ダブルジェット法およびハロゲン化銀溶剤を使用した粒子形成方法では、結晶型が規則的で粒子サイズ分布の狭いハロゲン化銀乳剤を作るのが容易であり、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤を作るのに有用な手段である。また、粒子サイズ均一にするためには、英国特許第 1,535,016号、特公昭 48-36890号、同 52-16364号に記載されているように、硝酸銀やハロゲン化アルカリの添加速度を粒子成長速度に

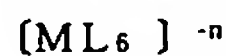
応じて変化させる方法や、英国特許第 4,242,445号、特開昭 55-158124号に記載されているように水溶液の濃度を変化させる方法を用いて、臨界飽和度を越えない範囲において早く成長させることが好ましい。

【0087】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀粒子には高コントラストおよび低カブリを達成するために、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミニウム、イリジウムから選ばれる少なくとも一種の金属を含有することができる。この含有率は銀 1 モルに対して 1×10^{-9} モル $\sim 1 \times 10^{-5}$ モルの範囲が好ましく、さらには $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-6}$ モルの範囲が好ましい。これらの金属は 2 種以上併用しても良い。これらの金属はハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭 63-29603号、特開平 2-306236号、同 3-167545号、同 4-76534号、特願平 4-68305号、同 4-258187号等に記載されているように粒子内に分子をもたせて含有させることもできる。

【0088】本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。たとえば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキサラト等を持つもの、たとえば、ヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ヘキサプロモロジウム(III)錯塩、ヘキサアンミンロジウム(III)錯塩、トリザトロジウム(III)錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（たとえば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（たとえば KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr 等）を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

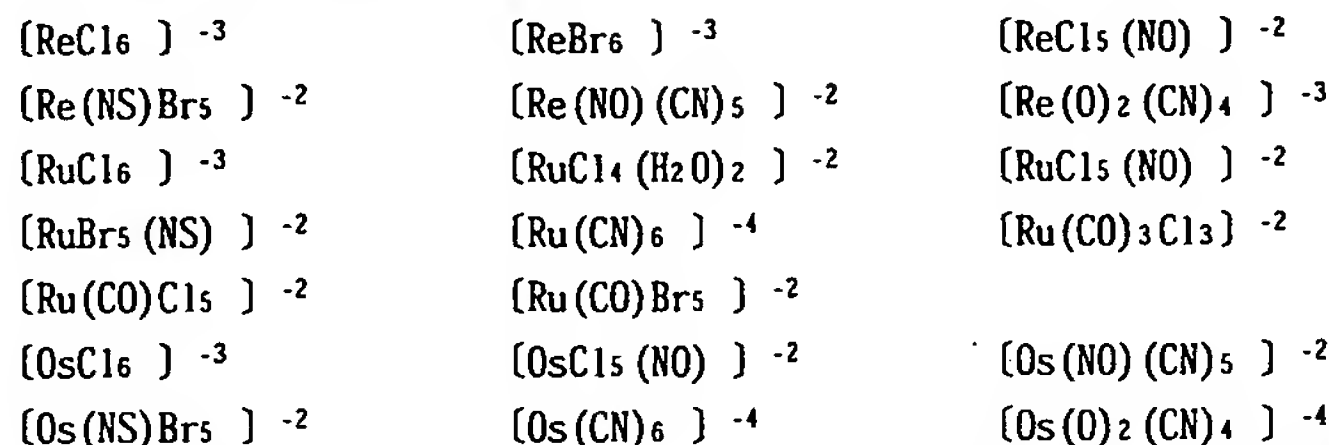
【0089】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時及び乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0090】本発明に用いられるレニウム、ルテニウム、オスミニウムは特開昭 63-2042号、特開平 1-285941号、同 2-20852号、同 2-20855号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。



ここで M は Ru 、 Re 、または Os を表し、 n は 0、1、2、3 または 4 を表す。この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオン

が用いられる。また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアン配化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられ



【0092】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時及び乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくは NaCl 、 KCl と一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶性を反応容器に投入する方法などがある。特に粉末もしくは NaCl 、 KCl と一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0093】本発明で用いられるイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキサトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（たとえば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アリカリ（たとえば KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr 等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0094】本発明におけるハロゲン化銀粒子には、他の重金属塩をドープしても良い。特に $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ のとき Fe 塩のドープが有利に行われる。さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛等の金属原子を含有してもよい。上記金属はハロゲン化銀1モルあたり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルが好ましい。また、上記金属を含有せしめるには単塩、複塩、ま

る。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0091】

たは錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0095】本発明のハロゲン化銀乳剤は化学増感されてもよく、硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感、貴金属増感等の知られている方法を用いることができ、単独、または組み合わせて用いられる。組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法等が好ましい。

【0096】本発明に用いられる硫黄増感剤は、通常、硫黄増感剤を添加して、 40°C 以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時の pH 、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化するが、ハロゲン化銀1モルあたり $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルであり、より好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-3}$ モルである。

【0097】本発明で用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して、高温、好ましくは 40°C 以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特願平2-130976号、同2-229300号、同3-121798号等に記載の化合物を用いることができる。特に特願平3-121798号中の一般式(VIII)および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

【0098】本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成せしめる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特願平4-146739号に記載の方法で試験することができる。具体的には、米国特許第1,623,499号、同第3,320,069号、同第3,772,031号、英国特許第235,211号、同第1,121,496

号、同第1, 295, 462号、同第1, 396, 696号、カナダ特許第800, 958号、特願平2-333819号、同3-53693号、同3-131598号、同4-129787号、J.Chem.Soc.Chem.Comm., 635(1980)、同1102(1979)、同645(1979)、J.Chem.Soc.Perkin.Trans., 1,2191(1980)、S.Patai 編、The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol.1(1986)、同Vol.2(1987)に記載の化合物を用いることができる。特に特願平4-146739号中の一般式(II)、(III)、(IV)で示される化合物が好ましい。

【0099】本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モルあたり、 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95℃、好ましくは45~85℃である。

【0100】本発明に用いられる貴金属増感剤としては、金、白金、パラジウム等が挙げられるが、特に金増感が好ましい。本発明に用いられる金増感剤としては具体的には、塩化金酸、カリウムクロレート、カリウムオーリチンシアネート、硫化金などが挙げられ、ハロゲン化銀1モルあたり $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モル程度を用いることができる。

【0101】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感剤としては第一スズ塩、アミン類、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物などを用いることができる。本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州特許(E.P.)-293,917号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加しても良い。本発明に用いられる感光材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。

【0102】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤は、増感色素によって比較的長波長の青色光、緑色光、赤色光または赤外光に分光増感されてもよい。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロホーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えば RESEARCH DISCLOSURE I tem 17643 IV-A項(1978年12月p.23)、同I tem 1831X項(1978年8月p.437)に記載もしくは引

用された文献に記載されている。

【0103】本発明に用いる増感色素の添加量は、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズ等により異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルの範囲で用いられる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが0.2~1.3 μm の場合には、ハロゲン化銀粒子の表面積1 m^2 当たり、 $2 \times 10^{-7} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ モルの添加量範囲が好ましく、特に $6.5 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-6}$ モルの添加量範囲が好ましい。特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0104】例えば

A) アルゴンレーザー光源に対しては、特開昭60-162247号、特開平2-48653号、米国特許2,161,331号、西独特許936,071号、特願平3-189532号記載のシンプルメロシアニン類、B) ヘリウム-ネオンレーザー光源に対しては、特開昭50-62425号、同54-18726号、同59-102229号に示された三核シアニン色素類、C) LED光源及び赤色半導体レーザーに対しては特公昭48-42172号、同51-9609号、同55-39818号へ特開昭62-284343号、特開平2-105135号に記載されたチアカルボシアニン類、D) 赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭59-191032号、特開昭60-80841号に記載されたトリカルボシアニン類、特開昭59-192242号、特開平3-67242号の一般式(IIIa)、一般式(IIIb)に記載された4-キノリン核を含有するジカルボシアニン類などが有利に選択される。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項に記載されている。

【0105】次に、本発明に用いられる現像液について説明する。本発明で感光材料を現像処理する際の現像液には、通常用いられる添加剤(例えば、現像主薬、アルカリ剤、pH緩衝剤、保恒剤、キレート剤)を含有することができる。本発明の現像処理には、公知の方法のいずれを用いることもできるし、現像処理液には公知のものを用いることができる。

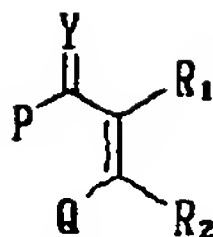
【0106】本発明の現像液の、主たる現像主薬は一般式(I)で表わされる化合物である。本発明の現像液には、補助現像主薬を含有してもよく、その中でもp-アミノフェノール系補助現像主薬および/または、1-フェニル-3-ピラゾリドン系の補助現像主薬を含有して

いるのが好ましい。

【0107】

【化35】

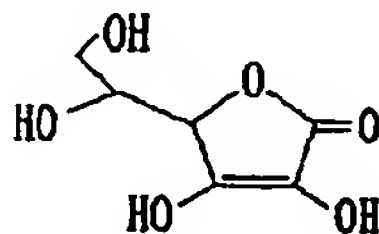
一般式 (I)



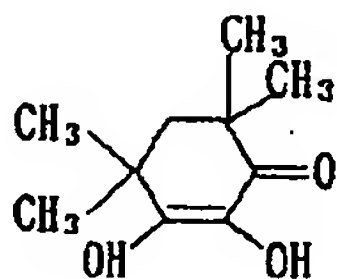
【0108】本発明の現像主薬である一般式 (I) の化合物について詳細に説明する。一般式 (I) において、 R_1 、 R_2 はそれぞれヒドロキシ基、アミノ基（置換基としては炭素数1～10のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、 n -ブチル基、ヒドロキシエチル基などを置換基として有するものを含む。）、アシルアミノ基（アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基など）、アルキルスルホニルアミノ基（メタンスルホニルアミノ基など）、アリールスルホニルアミノ基（ベンゼンスルホニルアミノ基、 p -トルエンスルホニルアミノ基など）、アルコキシカルボニルアミノ基（メトキシカルボニルアミノ基など）、メルカプト基、アルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基など）を表す。 R_1 、 R_2 として好ましい例として、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基を挙げることができる。

【0109】 P 、 Q はヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、カルボキシアルキル基、スルホ基、スルホアルキル基、アミノ基、アミノアルキル基、アルキル基、アルコキシ基、メルカプト基を表すか、または、 P と Q は結合して、 R_1 、 R_2 が置換している二

I-1



I-3



【0113】

つのビニル炭素原子と Y が置換している炭素原子と共に、5～7員環を形成するのに必要な原子群を表す。環構造の具体例として、 $-O-$ 、 $-C(R_4)(R_5)-$ 、 $-C(R_6)=$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R_7)-$ 、 $-N=$ 、を組み合わせる構成される。ただし R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は水素原子、炭素数1～10の置換してもよいアルキル基（置換基としてヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基を挙げることができる）、ヒドロキシ基、カルボキシ基を表す。更にこの5～7員環に飽和あるいは不飽和の縮合環を形成しても良い。

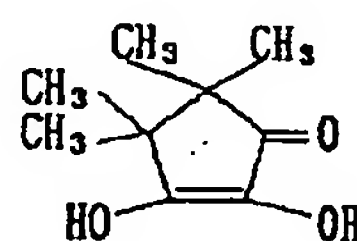
【0110】この5～7員環の例として、ジヒドロフラン環、ジヒドロピロン環、ピラノン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ピロリノン環、ピラゾリノン環、ピリドン環、アザシクロヘキセン環、ウラシル環などが挙げられ、好ましい5～7員環の例として、ジヒドロフラン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ピラゾリノン環、アザシクロヘキセン環、ウラシル環を挙げることができる。

【0111】 Y は $=O$ 、または $=N-R_3$ で構成される基である。ここで R_3 は水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基（例えばメチル、エチル）、アシル基（例えばアセチル）、ヒドロキシアルキル基（例えばヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル）、スルホアルキル基（例えばスルホメチル、スルホエチル）、カルボキシアルキル基（例えばカルボキシメチル、カルボキシエチル）を表す。以下に一般式 (I) の化合物の具体例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。

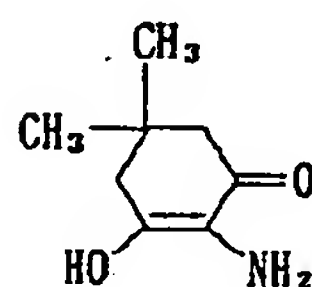
【0112】

【化36】

I-2



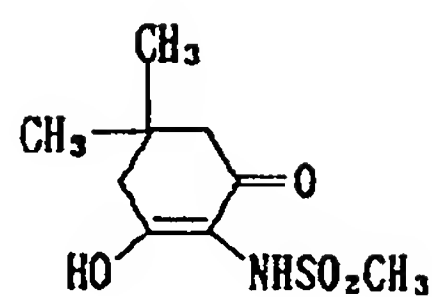
I-4



【化37】

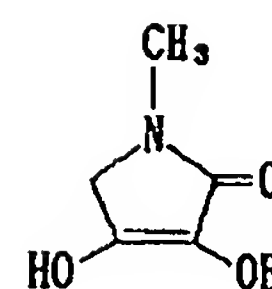
63

I-5

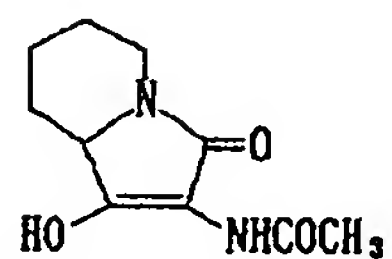


64

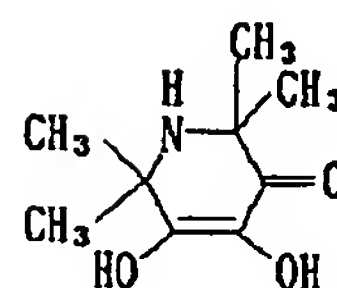
I-6



I-7

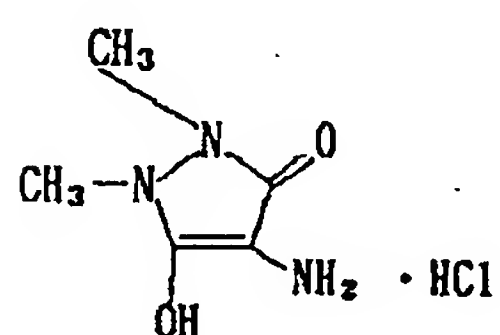
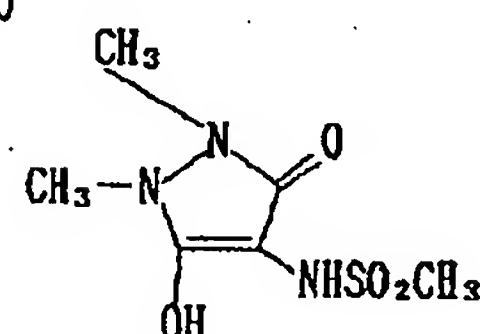


I-8

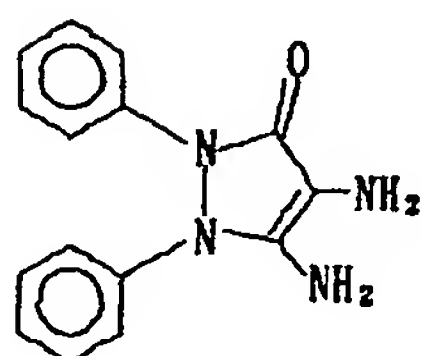


【0114】

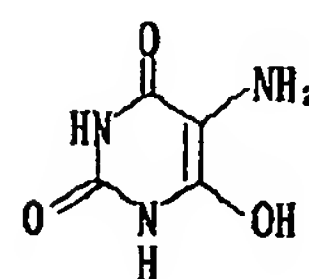
I-9

【化38】
I-10

I-11

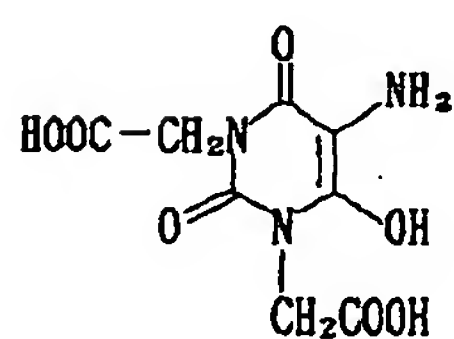
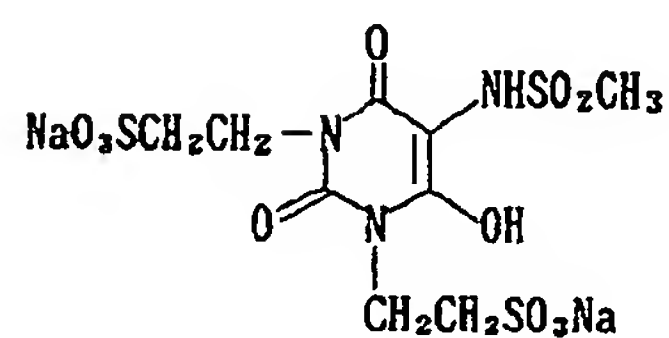


I-12

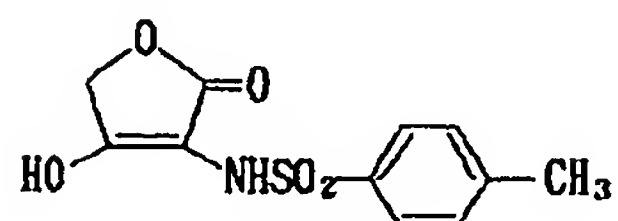


【0115】

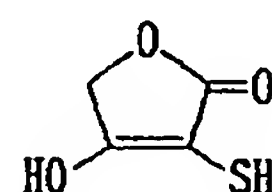
I-13

30 【化39】
I-14

I-15



I-16

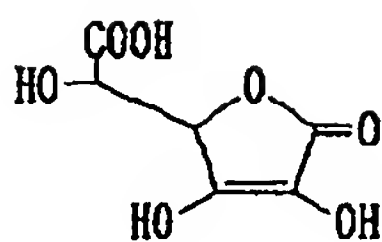


【0116】

【化40】

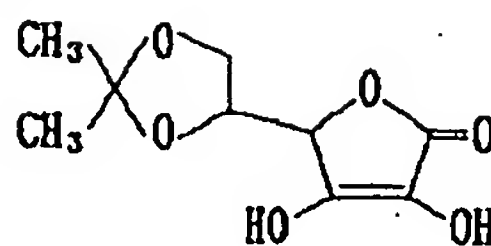
65

I-17

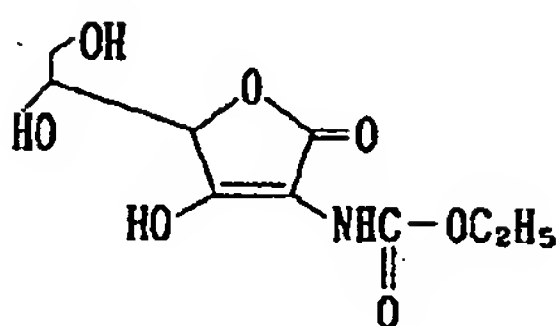


66

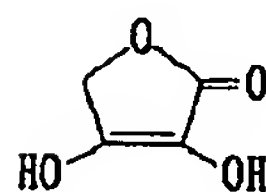
I-18



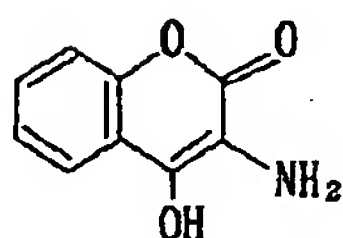
I-19



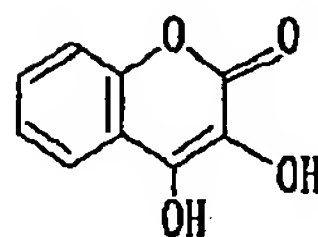
I-20



I-21

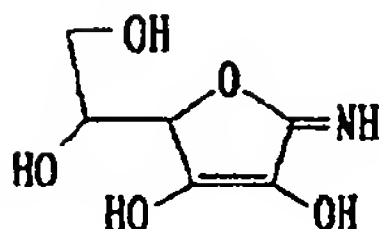


I-22

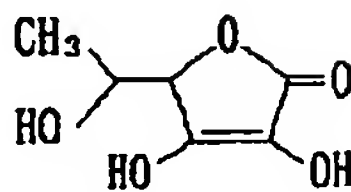


【0117】

I-23

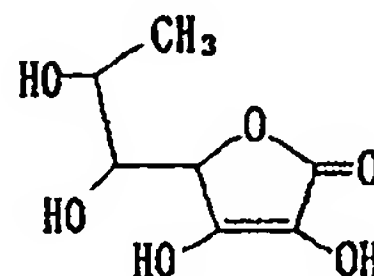


I-24

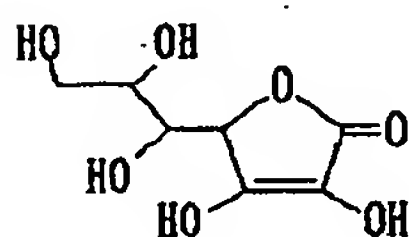


【化41】

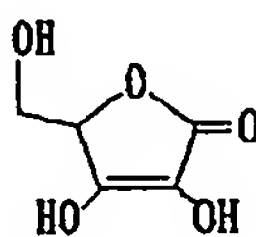
I-25



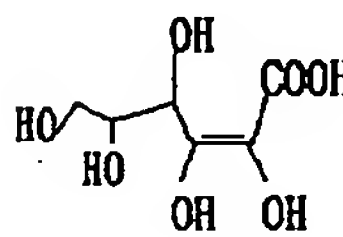
I-26



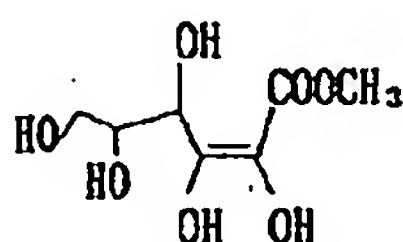
I-27



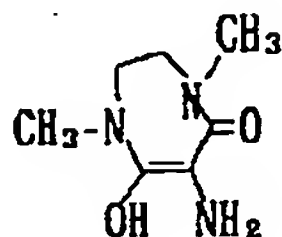
I-28



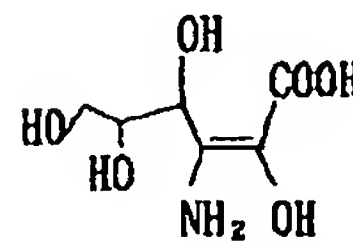
I-29



I-30



I-31



【0118】この中で、好ましいのは、アスコルビン酸あるいはエリスルビン酸（アスコルビン酸のジアステレオマー）である。一般式（I）の化合物の使用量の一般的な範囲としては、現像液1リットル当たり、 5×10^{-3}

モル～1モル、特に好ましくは 10^{-2} モル～0.5モルである。

【0119】本発明の現像液は、補助現像主薬を含有することが好ましい。

【0120】補助現像主薬としてジヒドロキシベンゼン類（例えば、ヒドロキノン、クロロヒドロキノン、ブロモヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2, 3-ジクロロヒドロキノン、2, 3-ジブロモヒドロキノン、2, 5-ジメチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノスルホン酸カリウム、ヒドロキノンモノスルホン酸ナトリウム、カテコール、ピラゾールなど）、3-ピラゾリドン類（例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-エチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1, 5-ジフェニル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-アセチル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-ヒドロキシフェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-(2-ベンゾチアゾリル)-3-ピラゾリドン、3-アセトキシ-1-フェニル-3-ピラゾリドンなど）、3-アミノピラゾリン類（例えば、1-(p-ヒドロキシフェニル)-3-アミノピラゾリン、1-(p-メチルアミノフェニル)-3-アミノピラゾリン、1-(p-アミノ-m-メチルフェニル)-3-アミノピラゾリンなど）およびフェニレンジアミン類（例えば、4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなど）等を添加することができる。

【0121】またさらに、補助現像主薬としてアミノフェノール類を用いても硬調な画像を得ることができる。アミノフェノール類補助現像主薬としては4-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-(N-メチル)アミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、N-(2'-ヒドロキシエチル)-2-アミノフェノール、2-ヒドロキシメチル-4-アミノフェノール、2-ヒドロキシメチル-4-(N-メチル)アミノフェノールやこれらの化合物の塩酸塩や硫酸塩などを挙げることができる。

【0122】これらの補助現像主薬の使用量の一般的な範囲としては、現像液1リットルあたり 5×10^{-4} モルから0.5モル好ましくは 10^{-3} モルから0.1モルである。

【0123】本発明の現像剤には前記必須成分以外に保

恒剤およびアルカリを含むことが望ましい。保恒剤としては亜硫酸塩を用いることができる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸カリウムなどがある。これらの亜硫酸塩の添加量は現像液1リットル当り、少なくとも0.15モル/リットル以上含むことが好ましく、0.15モル/リットルから0.5モル/リットルの範囲にあることがさらに好ましい。

【0124】pHの設定のために用いるアルカリ剤には通常の水溶性無機アルカリ金属塩（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）を用いることができる。上記の以外に用いられる添加剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウムの如き現像抑制剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミドの如き有機溶剤；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、イミダゾール又はその誘導体等の現像促進剤；メルカプト系化合物、インダゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物をカブリ防止剤又は黒ポツ(black pepper)防止剤として含んでもよい。具体的には、5-ニトロインダゾール、5-p-ニトロベンゾイルアミノインダゾール、1-メチル-5-ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール、3-メチル-5-ニトロインダゾール、5-ニトロベンズイミダゾール、2-イソプロピル-5-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロベンズトリアゾール、4-[(2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル)チオ]ブタンスルホン酸ナトリウム、5-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、メチルベンズトリアゾール、5-メチルベンズトリアゾール、2-メルカプトベンズトリアゾールなどを挙げることができる。これらカブリ防止剤の量は、通常、現像液1リットル当り0.01~10mmolであり、より好ましくは、0.05~2mmolである。

【0125】更に本発明の現像液中には各種の有機・無機のキレート剤を併用することができる。無機キレート剤としては、テトラボリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等を用いることができる。一方、有機キレート剤としては、主に有機カルボン酸、アミノポリカルボン酸、有機ホスホン酸、アミノホスホン酸及び有機ホスホノカルボン酸を用いることができる。有機カルボン酸としては、アクリル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コハク酸、アシエライン酸、セバチン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0126】アミノポリカルボン酸としては、イミノニ

酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミンモノヒドロキシエチル三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコールエーテル四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、その他特開昭52-25632号、同55-67747号、同57-102624号、及び特公昭53-40900号明細書等に記載の化合物を挙げることができる。

【0127】有機ホスホン酸としては、米国特許3214454号、同3794591号、及び西独特許公開2227639号等に記載のヒドロキシアリキリデン-ジホスホン酸やリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)第181巻、Item 18170(1979年5月号)等に記載の化合物が挙げられる。アミノホスホン酸としては、アミノトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸等が挙げられるが、その他上記リサーチ・ディスクロージャー18170号、特開昭57-208554号、同54-61125号、同55-29883号及び同56-97347号等に記載の化合物を挙げることができる。

【0128】有機ホスホノカルボン酸としては、特開昭52-102726号、同53-42730号、同54-121127号、同55-4024号、同55-4025号、同55-126241号、同55-65955号、同55-65956号、及び前述のリサーチ・ディスクロージャー18170号等に記載の化合物を挙げることができる。これらのキレート剤はアルカリ金属塩やアンモニウム塩の形で使用してもよい。これらキレート剤の添加量としては、現像液1リットル当たり好ましくは、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである。さらに、必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬膜剤等を含んでもよい。

【0129】本発明に用いられる現像液には、緩衝剤として炭酸塩、ホウ酸及びホウ酸塩(例えばホウ酸、ホウ砂、メタホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム)、特開昭60-93433号に記載の糖類(例えばサッカロース)、オキシム類(例えばアセトオキシム)、フェノール類(例えば5-スルホサリチル酸)、第3リン酸塩(例えばナトリウム塩、カリウム塩)、アルミン酸(例えばナトリウム塩)などが用いられ、好ましくは炭酸塩、ホウ酸塩が用いられる。現像液のpHは9.0~11.5が好ましく、特に好ましくは9.5~11.0の範囲である。現像処理温度及び時間は相互に関係し、全処理時間との関係において決定されるが、一般に現像温度は約20℃~約50℃、好ましくは25~45℃で、現像時間は5秒~2分、好ましくは7秒~1分30秒で

ある。ハロゲン化銀黑白写真感光材料1平方メートルを処理する際に、現像液の補充液量は500ミリリットル以下、好ましくは400ミリリットル以下である。処理液の搬送コスト、包装材料コスト、省スペース等の目的で、処理液を濃縮化し、使用時に希釈して用いるようにすることは好ましいことである。現像液の濃縮化のためには、現像液に含まれる塩成分をカリウム塩化することが有効である。

【0130】本発明の定着工程で使用する定着液は、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、必要により酒石酸、クエン酸、グルコン酸、ホウ酸、イミノジ酢酸、5-スルホサリチル酸、グルコヘプタン酸、タイロン、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロ三酢酸これらの塩を含む水溶液である。近年の環境保護の観点からは、ホウ酸は含まれない方が好ましい。本発明に用いられる定着液の定着剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどであり、定着速度の点からはチオ硫酸アンモニウムが好ましいが、近年の環境保護の観点からチオ硫酸ナトリウムが使われても良い。これら既知の定着剤の使用量は適宜変えることができ、一般には約0.1~約2モル/リットルである。特に好ましくは、0.2~1.5モル/リットルである。定着液には所望により、硬膜剤(例えば水溶性アルミニウム化合物)、保恒剤(例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩)、pH緩衝剤(例えば、酢酸)、pH調整剤(例えば、アンモニア、硫酸)、キレート剤、界面活性剤、湿潤剤、定着促進剤を含むことができる。界面活性剤としては、例えば硫酸化物、スルホン化物などのアニオン界面活性剤、ポリエチレン系界面活性剤、特開昭57-6740号公報記載の両性界面活性剤などが挙げられる。また、公知の消泡剤を添加してもよい。湿潤剤としては、例えばアルカノールアミン、アルキレングリコールなどが挙げられる。定着促進剤としては、例えば特公昭45-35754号、同58-122535号、同58-122536号各公報記載のチオ尿素誘導体、分子内に3重結合を持つアルコール、米国特許第4126459号記載のチオエーテル化合物、特開平4-229860号記載のメソイオン化合物などが挙げられ、また、特開平2-44355号記載の化合物を用いてもよい。また、pH緩衝剤としては、例えば酢酸、リンゴ酸、こはく酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マレイン酸、グリコール酸、アジピン酸などの有機酸、ホウ酸、リン酸塩、亜硫酸塩などの無機緩衝剤が使用できる。好ましいものとして酢酸、酒石酸、亜硫酸塩が用いられる。ここでpH緩衝剤は、現像液の持ち込みによる定着剤のpH上昇を防ぐ目的で使用され、0.01~1.0モル/リットル、より好ましくは0.02~0.6モル/リットル程度用いる。定着液のpHは4.0~6.5が好ましく、特に好ましくは4.5~6.0の範囲である。また、色素溶出促進剤として、特開昭64-47

39号記載の化合物を用いることもできる。

【0131】本発明の定着液中の硬膜剤としては、水溶性アルミニウム塩、クロム塩がある。好ましい化合物は水溶性アルミニウム塩であり、例えば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリ明バンなどがある。好ましい添加量は0.01モル～0.2モル/リットル、さらに好ましくは0.03～0.08モル/リットルである。定着温度は、約20℃～約50℃、好ましくは25～45℃で、定着時間は5秒～1分、好ましくは7秒～50秒である。定着液の補充量は、感光材料の処理量に対して600ml/

10 m²以下であり、特に500ml/m²以下が好ましい。

【0132】現像、定着処理が済んだ感光材料は、次いで水洗または安定化処理される。水洗または安定化処理は、水洗水量は通常ハロゲン化銀感光材料1m²当り、20リットル以下で行われ、3リットル以下の補充量（0も含む、すなわちため水水洗）で行うこともできる。すなわち、節水处理が可能となるのみならず、自現機設置の配管を不要とすることができる。水洗水の補充量を少なくする方法として、古くより多段向流方式（例えば2段、3段など）が知られている。この多段向流方式を本発明に適用すれば定着後の感光材料は徐々に正常な方向、つまり定着液で汚れていない処理液の方に順次接触して処理されていくので、さらに効率の良い水洗がなされる。水洗を少量の水で行う場合は、特開昭63-18350号、同62-287252号などに記載のスクイブローラー、クロスオーバーローラーの洗浄槽を設けることがより好ましい。あるいは、また、少量水洗時に問題となる公害負荷低減のために種々の酸化剤添加やフィルター濾過を組み合わせてもよい。更に、本発明の方法で水洗または安定化浴に防黴手段を施した水を処理に応じて補充することによって生ずる水洗又は安定化浴からのオーバーフロー液の一部又は全部は特開昭60-235133号に記載されているようにその前の処理工程である定着能を有する処理液に利用することもできる。また、少量水洗時に発生し易い水泡ムラ防止および/またはスクイブローラーに付着する処理剤成分が処理されたフィルムに転写することを防止するために水溶性界面活性剤や消泡剤を添加してもよい。また、感光材料から溶出した染料による汚染防止に、特開昭63-16345

項 目

1) 分光増感色素

2) ヒドラジン造核剤

6号記載の色素吸着剤を水洗槽に設置してもよい。また、前記水洗処理に続いて安定化処理する場合もあり、その例として特開平2-201357号、同2-132435号、同1-102553号、特開昭46-44446号に記載の化合物を含有した浴を感光材料の最終浴として使用してもよい。この安定浴にも必要に応じてアンモニウム化合物、Bi、Alなどの金属化合物、蛍光増白剤、各種キレート剤、膜pH調節剤、硬膜剤、殺菌剤、防かび剤、アルカノールアミンや界面活性剤を加えることもできる。水洗工程もしくは安定化工程に用いられる水としては水道水のほか脱イオン処理した水やハロゲン、紫外線殺菌灯や各種酸化剤（オゾン、過酸化水素、塩素酸塩など）等によって殺菌された水を使用することが好ましいし、また、特開平4-39652号、特開平5-241309号記載の化合物を含む水洗水を使用してもよい。水洗または安定浴温度及び時間は0～50℃、5秒～2分が好ましい。本発明に用いられる処理液は特開昭61-73147号に記載された酸素透過性の低い包材で保管することが好ましい。

20 【0133】本発明に用いられる処理液は粉剤および固形化しても良い。その方法は、公知のものを用いることができるが、特開昭61-259921号、特開平4-85533号、特開平4-16841号記載の方法を使用することが好ましい。特に好ましくは特開昭61-259921号記載の方法である。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。ローラー搬送型の自動現像機については米国特許第3025779号明細書、同第3545971号明細書などに記載されており、本明細書においては単にローラー搬送型プロセッサーとして言及する。ローラー搬送型プロセッサーは現像、定着、水洗及び乾燥の四工程からなっており、本発明の方法も、他の工程（例えば、停止工程）を除外しないが、この四工程を踏襲するのが最も好ましい。水洗工程の代わりに安定工程による四工程でも構わない。

30 【0134】本発明の感光材料に用いられる各種添加剤等に関しては、特に制限は無く、例えば下記に示す該当箇所に記載された物を好ましく用いることが出来る。

該 当 箇 所

特開平2-12236号公報第8頁左下欄13行目から同右下欄4行目、同2-103536号公報第16頁右下欄3行目から同第17頁左下欄20行目、さらに特開平1-112235号、同2-124560号、同3-7928号、同5-11389号および特願平3-411064号に記載の分光増感色素。

特開平2-12236号公報第2頁右上欄19行目から同第7頁右上欄3行目の記載、同3-174143号公報第20頁右下欄1行目から同第2

- 3) 造核促進剤
7 頁右上欄 20 行目の一般式 (II) 及び化合物例 II-1 ないし、II-54。
特願平 4-237366 号に記載の一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、の化合物。
特開平 2-103536 号公報第 9 頁右上欄 13 行目から同第 16 頁左上欄 10 行目の一般式 (II-m) ないし (II-p) および化合物 II-1 ないし II-22、特開平 1-179939 号公報に記載の化合物。
- 4) 界面活性剤、帯電防止剤
特開平 2-12236 号公報第 9 頁右上欄 7 行目から同右下欄 7 行目及び特開平 2-18542 号公報第 2 頁左下欄 13 行目から同第 4 頁右下欄 18 行目。
- 5) カブリ防止剤、安定剤
特開平 2-103536 号公報第 17 頁右下欄 19 行目から同第 18 頁右上欄 4 行目及び同右下欄 1 行目から 5 行目。さらに特開平 1-237538 号公報に記載のチオスルフィン酸化合物。
- 6) ポリマーラテックス
特開平 2-103536 号公報第 18 頁左下欄 12 行目から同 20 行目。
- 7) 酸基を有する化合物
特開平 2-103536 号公報第 8 頁右下欄 5 行目から同第 19 頁左上欄 1 行目及び同 2-55349 号公報第 8 頁右下欄 13 行目から同第 11 頁左上欄 8 行目。
- 8) マット剤、滑り剤、可塑剤
特開平 2-103536 号第 19 頁左上欄 15 行目から同第 19 頁右上欄 15 行目。
- 9) 硬膜剤
特開平 2-103536 号公報第 18 頁右上欄 5 行目から同 17 行目。
- 10) 染料
特開平 2-103536 号公報第 17 頁右下欄 1 行目から同 18 行目、同 2-39042 号公報第 4 頁右上欄 1 行目から第 6 頁右上欄 5 行目。さらに特開平 2-294638 号および同 5-11382 号公報に記載の固体染料。
- 11) バインダー
特開平 2-18542 号公報第 3 頁右下欄 1 行目から 20 行目。
- 12) 黒ボツ防止剤
米国特許第 4,956,257 号および特開平 1-118832 号公報に記載の化合物。
- 13) レドックス化合物
特開平 2-301743 号公報の一般式 (I) で表わされる化合物 (特に化合物例 1 ないし 50)、同 3-174143 号公報第 3 頁ないし第 20 頁に記載の一般式 (R-1)、(R-2)、(R-3)、化合物例 1 ないし 75、さらに特願平 3-69466 号、特開平 4-278939 号に記載の化合物。
- 14) モノメチン化合物
特開平 2-287532 号公報記載の一般式 (II) の化合物 (特に化合物例 II-1 ないし II-26)。
- 15) ジヒドロキシベンゼン類
特開平 3-39948 号公報第 11 頁左上欄から第 12 頁左下欄の記載、および欧州特許第 452,772 A 号公報に記載の化合物。

【0135】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に詳しく説明する。まず、以下の実施例で用いるハロゲン化銀乳剤の作り方を説明する。

乳剤-A

0.13Mの硝酸銀水溶液と、銀1モルあたり 1.5×10^{-7} モルに相当する $K_2Rh(H_2O)Cl_5$ および 2×10^{-7} モルに相当する K_3IrCl_6 を含み、0.04Mの臭化カリウムと0.09Mの塩化ナトリウムを含むハロゲン塩水溶液を、塩化ナトリウムと、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジンチオンを含有するゼラチン水溶液に、攪拌しながら38℃で12分間ダブルジェット法により添加し、平均粒子サイズ0.14 μm 、塩化銀含有率70モル%の塩臭化銀粒子を得ることにより核形成を行った。続いて同様に0.87Mの硝酸銀水溶液と0.26Mの臭化カリウムと、0.65Mの塩化ナトリウムを含むハロゲン塩水溶液をダブルジェット法により20分間かけて添加した。その後、 1×10^{-3} モルのKI溶液を加えてコンバージョンを行い、続いてイソブテンとマレイン酸モノナトリウム塩のコポリマーを沈降剤として用い、常法に従ってフロキュレーション法により水洗し、銀1モルあたりゼラチン40gを加え、pH6.5、pAg7.5に調整し、さらに銀1モルあたりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム7mgとベンゼンスルフィン酸2mg、塩化金酸8mg、チオシアン酸カリウム200mgおよびチオ硫酸ナトリウム5mgを加え、60℃で45分間加熱し化学増感を施した後、安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン150mgを加え、さらに防腐剤としてプロキセル100mgを加えた。得られた粒子はそれぞれ平均粒子サイズ0.25 μm 、塩化銀含有率69.9モル%の沃塩臭化銀立方体粒子であった。(変動係数10%)

乳剤-B

0.37モルの硝酸銀水溶液と、完成乳剤の銀1モルあたり 1.0×10^{-7} モルに相当する $(NH_4)_3RhCl_6$ と 2×10^{-7} モルの K_3IrCl_6 、0.11モルの臭化カリウムと0.27モルの塩化ナトリウムを含むハロゲン塩水溶液を、塩化ナトリウムと、1,3-ジメチル-2-

イミダゾリジンチオンを含有するゼラチン水溶液に、攪拌しながら45℃で12分間ダブルジェット法により添加し、平均粒子サイズ0.20 μm 、塩化銀含有率70モル%の塩臭化銀粒子を得ることにより核形成を行なった。続いて同様に0.63モルの硝酸銀水溶液と、0.19モルの臭化カリウムと、0.47モルの塩化ナトリウムを含むハロゲン塩水溶液をダブルジェット法により、20分間かけて添加した。その後銀1モルあたり 1×10^{-3} モルのKI溶液を加えてコンバージョンを行ない常法に従ってフロキュレーション法により水洗し、ゼラチン40gを加え、pH6.5、pAg7.5に調整し、さらに銀1モルあたりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム7mgおよびチオ硫酸ナトリウム5mg及び塩化金酸8mgを加え、60℃で45分間加熱し、化学増感処理を施し、安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン140mgおよび防腐剤としてプロキセルを加えた。得られた粒子は平均粒子サイズ0.27 μm 、塩化銀含量70モル%の塩臭化銀立方体粒子であった。(変動係数9%)

乳剤-C

38℃、pH4.5に保たれた表1の1液に2液と3液を攪拌しながら、同時に24分間にわたって加え、0.18 μm の粒子を形成した。続いて表1の4液、5液を8分間にわたって加え、ヨウ化カリウム0.15gを加えて粒子形成を終了した。その後常法に従ってフロキュレーション法によって水洗し、ゼラチンを加えた後、pHを5.2、pAg7.5に調整し、チオ硫酸ナトリウム4mgとN,N-ジメチルセレノ尿素2mgと塩化金酸10mg及びベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを4mgとベンゼンチオスルフィン酸ナトリウムを1mg添加し、55℃にて最適感度となる様に化学増感した。更に、安定剤として、2-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラアザインデン50mg、防腐剤としてフェノキシエタノールを100ppmになるように添加し、最終的に塩化銀を80モル%含む平均粒子サイズ0.20 μm のヨウ塩臭化銀立方体粒子を得た。(変動係数9%)

【0136】

【表1】

| | | |
|----|---|----------|
| 1液 | 水 | 1.0 リットル |
| | ゼラチン | 20 g |
| | 塩化ナトリウム | 2 g |
| | 1, 3-ジメチルイミダゾリジノン-2-チオン | 20mg |
| | ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム | 6mg |
| 2液 | 水 | 600ml |
| | 硝酸銀 | 150 g |
| 3液 | 水 | 600ml |
| | 塩化ナトリウム | 45 g |
| | 臭化カリウム | 21 g |
| | ヘキサクロイリジウム(III) 酸カリウム (0.001% 水溶液) | 15ml |
| | ヘキサブロモロジウム(III) 酸アンモニウム (0.001% 水溶液) | 1.5ml |
| 4液 | 水 | 200ml |
| | 硝酸銀 | 50 g |
| 5液 | 水 | 200ml |
| | 塩化ナトリウム | 15 g |
| | 臭化カリウム | 7 g |
| | K ₄ Fe (CN) ₆ | 30mg |

【0137】乳剤-D

40℃に保ったゼラチン水溶液に銀1モル当り 5.0×10^{-6} モルの $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ の存在下で硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液を同時に混合した後、当業界でよく知られてた方法にて、可溶性塩を除去したのちにゼラチンを加え、化学熟成せずに安定化剤として2-メチル-4-ヒドロキシ-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを添加した。この乳剤は平均粒子サイズが 0.15μ の立方晶形をした単分散乳剤であった。

【0138】実施例1

塩化ビニリデン共重合体からなる下塗層 ($0.5 \mu\text{m}$) を有するポリエチレンテレフタレートフィルム ($150 \mu\text{m}$) 支持体上に、支持体側から、UL、EM、ML、

PCの層構成になる様に、塗布し試料No. 101~109を作成した。以下に各層の調製方法及び塗布量を示す。

【0139】(UL) ゼラチン10g、ゼラチンに対して50wt%、ポリエチルアクリレートラテックスをゼラチンに対して3.5wt%添加し、染料の固体分散物を表2に記載の量添加したのち、完成量250mlになるように水を加えて調製し、ゼラチン 0.4 g/m^2 になるように塗布した。なお、比較のためのサンプルとして、染料の固体分散物に代えて下記の水溶性の染料(a)~(c)を添加したサンプルも作成した。

【0140】

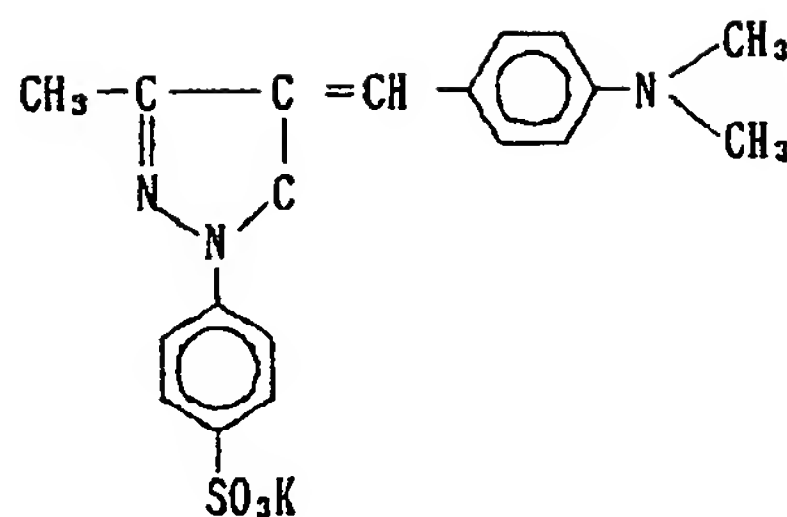
【表2】

| 試料 No. | 一般式 (N-1) No. 添加量 (μ l)/銀1 μ l) | 染料 UL | 添加量 (mg/m ²) | $\Delta S_{0.3}$ | G0330 Fresh / 50℃75%3day | 備考 |
|-----------|--|--------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------------|-----|
| 101 | N-1 2.0×10^{-3} | VII-4 VII-8 | 30 110 | 0.03 | 20.5/17.7 | 本発明 |
| 102 | N-2 2.2×10^{-3} | VII-4 VII-8 | 30 110 | 0.05 | 20.2/17.5 | 本発明 |
| 103 | N-7 2.0×10^{-3} | VI-4 VI-18 | 30 100 | 0.04 | 23.6/18.7 | 本発明 |
| 104 | N-8 2.0×10^{-3} | VII-4 F-1 | 30 100 | 0.05 | 20.0/17.2 | 本発明 |
| 105 | N-15 2.3×10^{-3} | VII-1 VII-12 VII-7 | 20 40 80 | 0.04 | 20.5/18.7 | 本発明 |
| 106 | N-21 2.0×10^{-3} | VI-1 F-4 F-6 | 20 50 50 | 0.04 | 20.8/18.2 | 本発明 |
| 107 | N-2 2.2×10^{-3} | 染料a 染料b 染料c | 70 100 50 | 0.26 | 19.5/9.4 | 比較 |
| 108 | N-24 2.0×10^{-3} | VII-4 VII-8 | 30 110 | 0.03 | 24.0/18.7 | 本発明 |
| 109 | N-26 2.0×10^{-3} | VII-4 VII-8 | 30 110 | 0.04 | 20.5/18.2 | 本発明 |

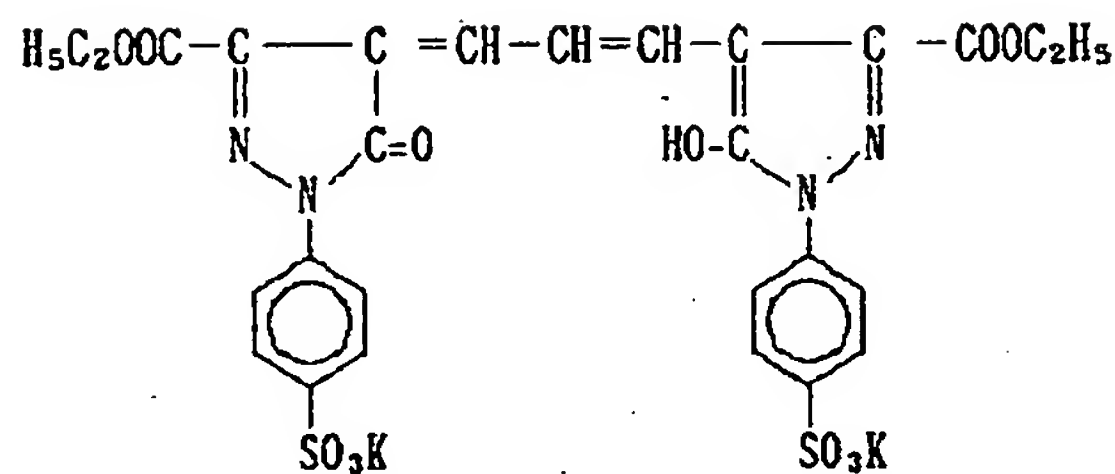
【0141】

【化42】

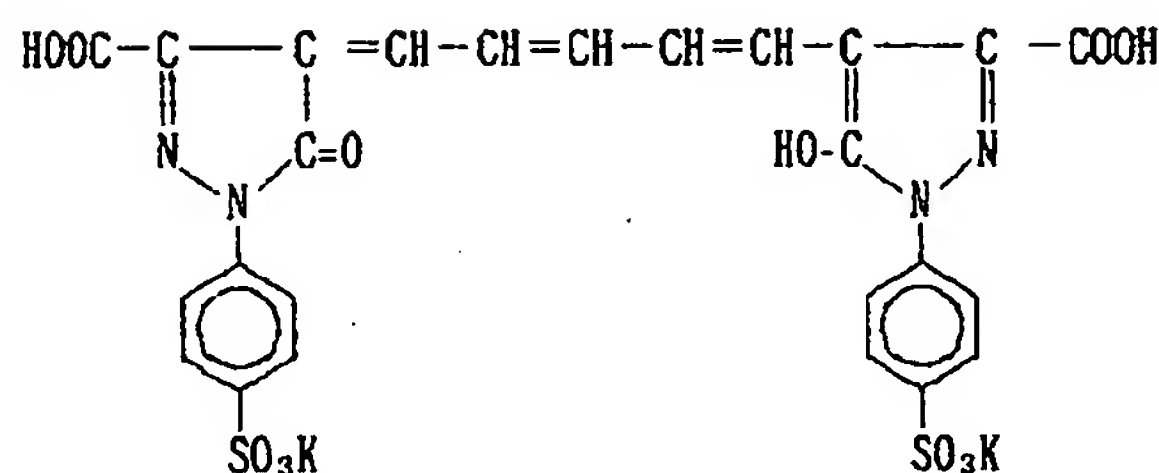
染料〔a〕



染料〔b〕



染料〔c〕



【0142】（染料の固体分散物の調製）染料2.5g、界面活性剤（商品名：デモールSNB、花王（株）製の25%水溶液3gおよび、水57.8gを、あらかじめ攪拌混合し、直径0.8~1.2mmのガラスビーズ100ccの入った、サンドグライNDERミル（1/16 G、アイメックス（株）製）に入れて、回転数1500 r.p.m.にて分散し、粒子サイズ1μm以下の染料の微結晶分散物を得た。

【0143】（EM）前記乳剤-Aをゼラチンと共に40℃で溶解した後に、増感色素（S-1）を3.2×10⁻⁴モル/モルAg、増感色素（S-2）を2.7×10⁻⁴モル/モルAg、KBr 3.4×10⁻³モル/モルAg、化合物（ロ）3.2×10⁻⁴モル/モルAg、化合物（ハ）7.7×10⁻⁴モル/モルAg、ハイドロキノ9.6×10⁻³モル/モルAg、リン酸8.0×10⁻³モル/モルAg、一般式（N-1）の化合物をそれ

ぞれ表2に記載のように添加し、更に、ゼラチンに対して15wt%のポリエチルアクリレート、ゼラチンに対して15wt%のラテックスコポリマー（メチルアクリレート；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩；2-アセトアセトキシエチルメタクリレート=88：5：7重量比）、ゼラチンに対して4wt%の化合物（イ）、を添加してAg 3.2g/m²となるように塗布した。

（ML）ゼラチン溶液に、化合物（ニ）8mg/m²、ゼラチンに対して15wt%のポリエチルアクリレート、ゼラチンに対して3.5wt%の化合物（イ）を添加して、ゼラチンが0.4g/m²となる様にして塗布した。

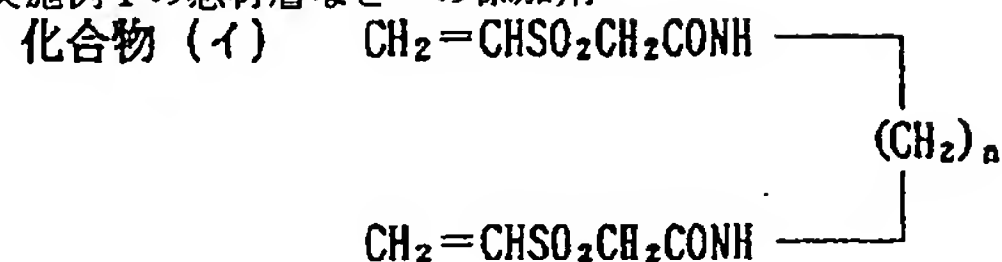
【0144】（PC）ゼラチン溶液に、平均粒子サイズ3.5μmの不定形なSiO₂マット剤40mg/m²、シリコンオイル20mg/m²および塗布助剤として化合物（ホ）5mg/m²とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウ

ム25mg/m²を添加して塗布した。ゼラチンは、0.4
g/m²であった。

【0146】

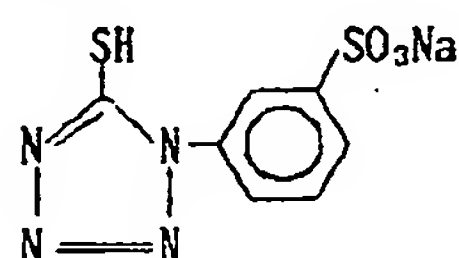
【化43】

【0145】実施例1の感材層などへの添加剤

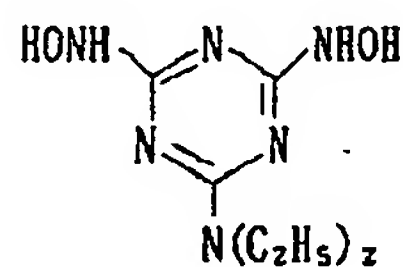


n = 2 と n = 3 との 3 : 1 mix

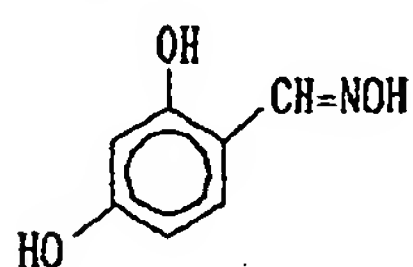
化合物(ロ)



化合物(ハ)



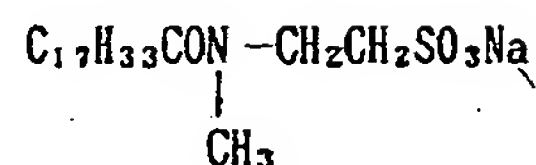
化合物(ニ)



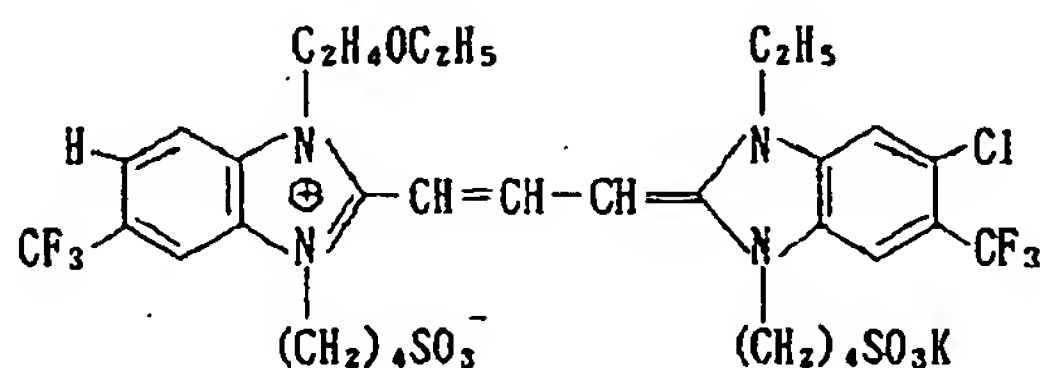
化合物(ホ)



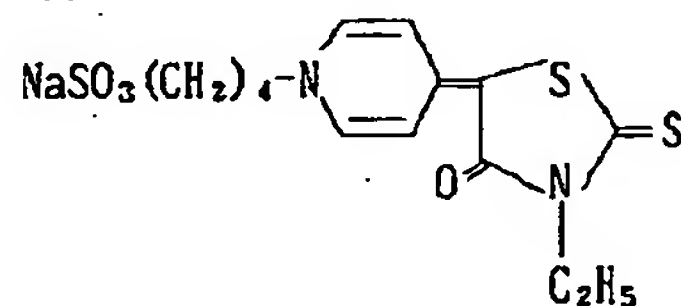
化合物(ト)



増感色素(S-1)



増感色素(S-2)



【0147】またバック層およびバック保護層は次に示

す処方にて塗布した。

〔バック層処方〕

| | |
|---|----------------------|
| ゼラチン | 3 g/m ² |
| ラテックス ポリエチルアクリレート | 2 g/m ² |
| 界面活性剤 p-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム | 40mg/m ² |
| 化合物(イ) | 110mg/m ² |
| SnO ₂ /Sb(重量比90/10、平均粒径0.20μm) | 200mg/m ² |

【0148】

〔バック保護層〕

| | |
|------------------------------|----------------------|
| ゼラチン | 0.8mg/m ² |
| ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径4.5 μm) | 30mg/m ² |
| ジヘキシル-α-スルホサキシナートナトリウム塩 | 15mg/m ² |
| p-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム | 15mg/m ² |
| 酢酸ナトリウム | 40mg/m ² |

【0149】作成した各試料をステップウェッジを通してタングステン光で露光し、下記処方の現像液で現像処理した。現像処理は、FG-460A自現機 (富士写真フイルム (株) 製) を用いて、35℃30" 処理を行なった。また、各試料を50℃75%RH条件下で3日間保存した後、同様の手順にて画像形成した。

【0150】50℃75%RH保存前後での、感度変化

<現像液処方>

現像液A

| | |
|--------------------------------------|---------|
| 水酸化ナトリウム | 10.0g |
| ジエチレントリアミン-五酢酸 | 1.5g |
| 炭酸カリウム | 15.0g |
| 臭化カリウム | 3.0g |
| 5-メチルベンゾトリアゾール | 0.10g |
| 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール | 0.02g |
| 亜硫酸カリウム | 10.0g |
| 4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン | 0.40g |
| 一般式 (I) のI-1 (エリソルビン酸ナトリウム) | 30.0g |
| 水酸化カリウムを加えて、水を加えて1リットルとしpHを9.8に合わせる。 | 1.0リットル |

【0152】定着液は、下記処方の物を用いた。

(定着液処方)

| | |
|-----------------------|----------|
| チオ硫酸アンモニウム | 359.1 ml |
| エチレンジアミン四酢酸 2Na 2水塩 | 2.26 g |
| チオ硫酸ナトリウム 5水塩 | 32.8 g |
| 亜硫酸ナトリウム | 64.8 g |
| NaOH | 37.2 g |
| 氷酢酸 | 87.3 g |
| 酒石酸 | 8.76 g |
| グルコン酸ナトリウム | 6.6 g |
| 硫酸アルミニウム | 25.3 g |
| pH (硫酸または水酸化ナトリウムで調整) | 4.85 |
| 水を加えて | 1リットル |

【0153】表2の結果より、本発明の染料の固体分散物を用いていない比較試料No. 107では、感度変化、階調変化の点で不十分な画像しか得られていない。本発明の試料では、高温高湿条件下での保存にかかわらず、十分硬調で鮮明な画像が得られたことがわかる。

【0154】実施例2

実施例1のEM層処方を下記に替えた他は、実施例1と同様にして試料を作成した。

【0155】(EM) 前記乳剤-Bをゼラチンと共に4

(濃度0.3を与える露光量の差 ($\Delta \log E$) を $\Delta S_{0.3}$ として表わした。数値が大きい程、増感していることを意味する。)、階調変化 ($G_{0.330}$; ($D_{3.0} - D_{0.3}$) \div {($\log E(D_{3.0}) - \log E(D_{0.3})$)} の式で表わした。) で、画像の評価を行なった。

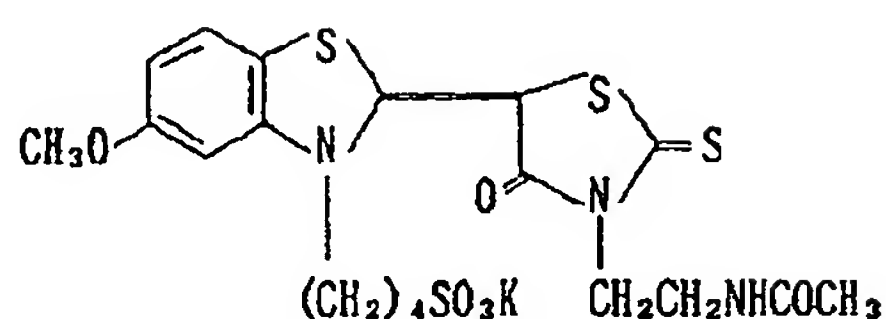
【0151】本実施例に用いた現像液処方を下記に示す。

0℃で溶解した後に、増感色素 (S-3) を 4.6×10^{-4} モル/モルAg、増感色素 (S-2) 1.7×10^{-4} モル/モルAg、KBr 4.5×10^{-3} モル/モルAg、化合物 (ロ) 3.1×10^{-4} モル/モルAg、化合物 (ハ) 7.4×10^{-4} モル/モルAg、ハイドロキノ 2.9×10^{-2} モル/モルAg、酢酸 2.3×10^{-3} モル/モルAg、ゼラチンに対して10wt%のコロイダルシリカ、一般式 (N-1) の化合物を表3の様に添加した。更に、ゼラチンに対して30wt%のポリエチ

ルアクリレートラテックスポリマー、ゼラチンに対して
4wt%の化合物(イ)を添加して塗布した。
増感色素(S-3)

【0156】

【化44】



【0157】この様にして作成した試料No. 201~2
23を488nmにピークをもつ干渉フィルター及びステ
ップウェッジを介して、発光時間10⁻⁵secのキセノン
フラッシュ光で露光し、FG-710NH自動現像機
(富士写真フイルム(株)社製)を用いて35℃30"

10 現像液、定着、水洗、乾燥を行なった。現像液及び定着
液は、実施例1と同組成の物を用いた。実施例1と同様
に写真性評価を行なった。結果を表3に示す。

【0158】

【表3】

| 試料 No. | 一般式(N-1) No. 添加量 ($\mu\text{g}/\text{銀}1\mu\text{m}^2$) | 染料 UL | 添加量 (mg/m^2) | $\Delta S_{0.3}$ | G0330 Fresh/ 50℃75%3day | 備考 |
|-----------|---|--------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------------|-----|
| 201 | N-7 2.3×10^{-3} | VII-4 VII-8 | 30 100 | 0.04 | 22.6/17.4 | 本発明 |
| 202 | N-8 2.0×10^{-3} | VII-4 VII-8 | 35 100 | 0.04 | 21.2/17.6 | 本発明 |
| 203 | N-9 2.0×10^{-3} | VI-4 VI-18 | 30 100 | 0.04 | 20.0/17.5 | 本発明 |
| 204 | N-10 2.0×10^{-3} | VII-4 F-1 | 40 95 | 0.03 | 20.4/18.0 | 本発明 |
| 205 | N-11 2.1×10^{-3} | VII-1 VII-12 VII-7 | 20 40 75 | 0.05 | 21.4/18.2 | 本発明 |
| 206 | N-15 2.0×10^{-3} | VI-1 F-4 F-6 | 20 45 50 | 0.04 | 20.0/17.4 | 本発明 |
| 207 | N-8 2.0×10^{-3} | 染料a 染料b 染料c | 70 100 50 | 0.22 | 17.3/8.4 | 比較 |
| 208 | N-21 2.0×10^{-3} | VII-4 VII-8 | 35 110 | 0.04 | 21.6/18.2 | 本発明 |
| 209 | N-22 2.5×10^{-3} | VII-4 VII-8 | 40 115 | 0.04 | 22.1/17.5 | 本発明 |

【0159】表3の結果から、本発明の試料では、いず
れも高温高湿条件下での保存性に優れ、又、十分な硬調

性が得られている。

【0160】実施例3

実施例1のEM層処方、PC層処方を下記の様に替えた以外は、実施例1と同様にして、試料を作成した。

【0161】(EM) 前記乳剤-Cをゼラチンと共に40℃で溶解した後に、KBr 3.6×10^{-3} モル/モルAg、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン7, 5×10^{-4} モル/モルAg、増感色素(S-5) 2.0×10^{-4} モル/モルAg、化合物(ロ) 3.2×10^{-4} モル/モルAg、化合物

(ハ) 1.6×10^{-3} モル/モルAg、ゼラチンに対して10wt%のコロイダルシリカ、一般式(N-1)の化合物を表4の様に添加した。更にゼラチンに対して1

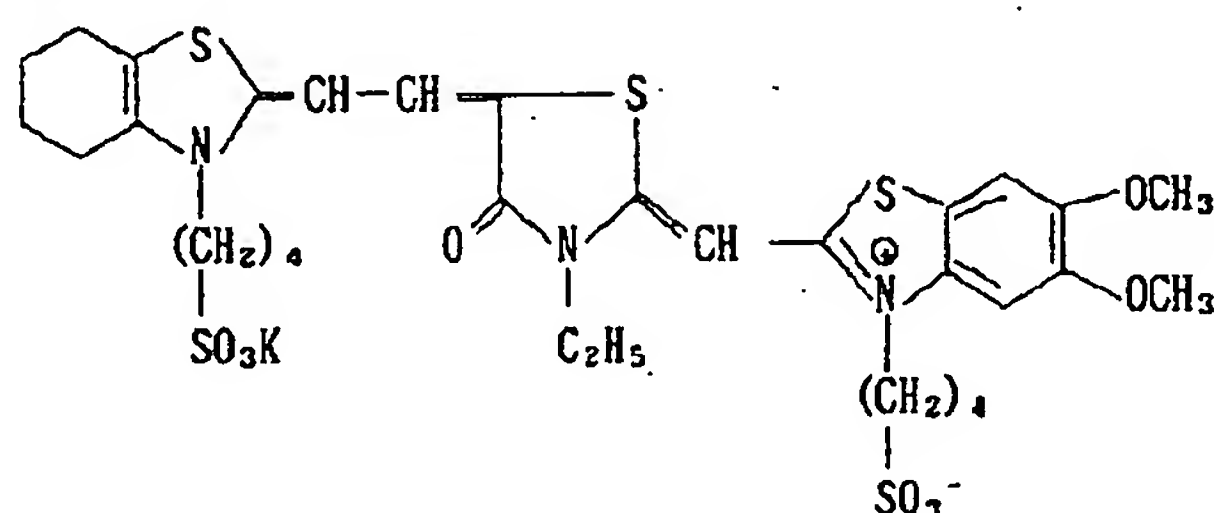
増感色素(S-5)

5wt%のポリエチルアクリレートラテックス、ゼラチンに対して20wt%のラテックスコポリマー(ブチルアクリレート; 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩; 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート=8:5:7)、及びゼラチンに対して4wt%の化合物(イ)を添加して、 $Ag 3.5g/m^2$ となる様に塗布した。化合物(イ)、(ロ)、(ハ)は、実施例1と同じ物である。

実施例3の増感色素(S-5)

【0162】

【化45】



【0163】(PC) 実施例1のPC処方に、表4に記載した染料の固体分散物を添加した以外は、実施例1と同様にして塗布した。この様にして作成した試料を633nmにピークをもつ干渉フィルター及びステップウェッジを介して、発光時間 10^{-6} sec のキセノンフラッシュ光で露光し、FG-710NH自動現像機(富士写真フ

イルム(株)社製)を用いて35℃30" 現像後、定着(定着液はGR-F1(富士写真フイルム(株)社製)を用いた)、水洗、乾燥を行なった。現像液は実施例1と同組成の物を用いた。結果を表4に示す。

【0164】

【表4】

| 試料 No. | 一般式 (N-1) No. 添加量 ($\mu\text{g}/\text{銀}1\text{枚}$) | 染料 添加量 UL (mg/m^2) | 染料 添加量 PC (mg/m^2) | $\Delta S_{0.3}$ | G0330 Fresh/ 50℃75%3day | 備 考 |
|-----------|---|--|--|------------------|-------------------------------|-----|
| 301 | N-1 2.0×10^{-3} | VII-4 30 VII-8 110 | F-4 45 | 0.05 | 20.4/17.0 | 本発明 |
| 302 | N-11 1.8×10^{-3} | VII-4 30 VII-8 110 | F-4 45 | 0.05 | 21.1/18.4 | 本発明 |
| 303 | N-9 2.4×10^{-3} | VI-4 30 VI-18 100 | F-5 45 | 0.04 | 21.5/18.0 | 本発明 |
| 304 | N-21 2.0×10^{-3} | VII-4 30 F-1 100 | VI-6 40 | 0.04 | 22.2/19.3 | 本発明 |
| 305 | N-24 2.0×10^{-3} | VII-1 20 VII-12 40 VII-7 80 | VI-13 40 | 0.04 | 21.3/19.1 | 本発明 |
| 306 | N-2 2.0×10^{-3} | VI-1 20 F-4 50 F-6 50 | VI-5 45 | 0.05 | 21.6/18.5 | 本発明 |
| 307 | N-11 2.0×10^{-3} | 染料a 70 染料b 100 染料c 50 | 染料a 23 染料b 23 | 0.28 | 19.0/7.4 | 比 較 |
| 308 | N-7 2.3×10^{-3} | VII-4 30 VII-8 110 | VIII-7 30 F-4 30 | 0.04 | 21.3/17.8 | 本発明 |
| 309 | N-10 2.0×10^{-3} | VII-4 30 VII-8 110 | VI-24 20 VI-13 20 | 0.04 | 22.0/19.7 | 本発明 |

【0165】表4の結果から、本発明の試料では、いずれも、高温高湿条件下での保存性に優れ、又、十分な硬調性が得られている。

【0166】実施例4

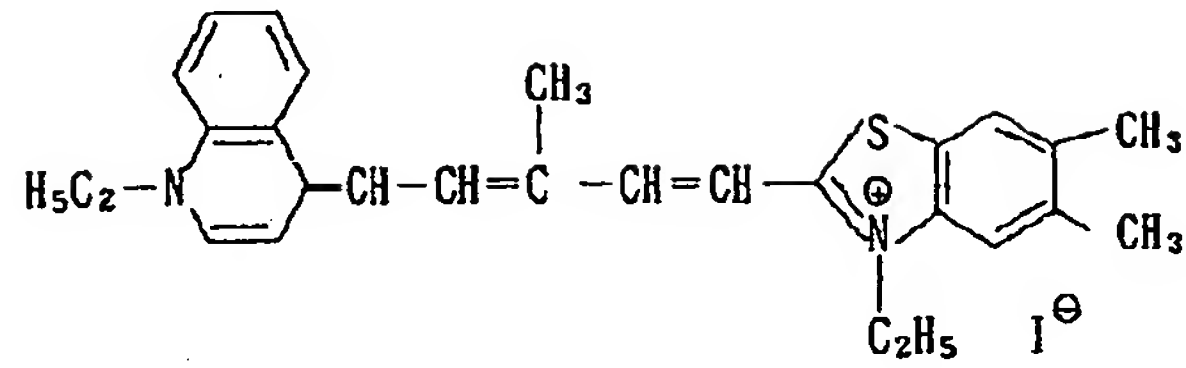
実施例3のEM層処方、PC層、UL層処方を、それぞれ、下記の様に変更した以外は、実施例3と同様にし
て、試料を作成した。

【0167】(EM) 実施例3のEM層処方の増感色素(S-5)を増感色素(S-4) 3.2×10^{-5} モル/モルAgに変え、一般式(N-1)の化合物を表5の様に変えた他は、実施例3と同様にして塗布した。

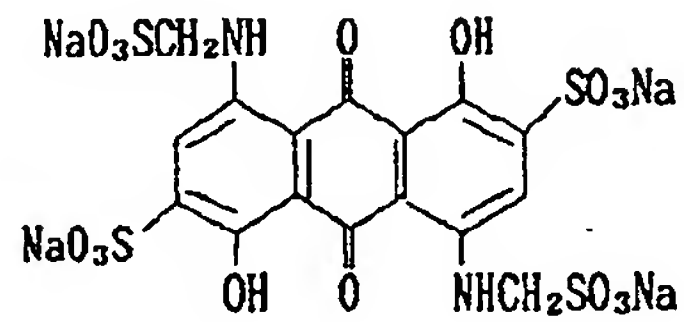
【0168】

【化46】

増感色素 (S-4)



染料 (d)



【0169】(PC、UL) 実施例3の、PC層、UL層処方に使用した染料を、表5の様に变えた以外は、実施例3と同様にして塗布した。この様にして作成した試料を780nmにピークをもつ干渉フィルター及びステップウェッジを介して、発光時間 10^{-6} sec のキセノンフ

ラッシュ光で露光し、実施例3と同様の現像処理を行なった。結果を表5に示す。

【0170】

【表5】

| 試料 No. | 一般式 (N-1) No. 添加量 ($\mu\text{g}/\text{銀}1\text{枚}$) | 染料 添加量 U L (mg/m^2) | 染料 添加量 P C (mg/m^2) | $\Delta S_{0.3}$ | G 0 3 3 0 Fresh/ 50°C 75% 3day | 備 考 |
|-----------|---|---|---|------------------|--------------------------------------|-----|
| 401 | N-1 2.0×10^{-3} | VII-4 33 F-9 70 | F-4 50 | 0.03 | 20.5/18.3 | 本発明 |
| 402 | N-2 2.0×10^{-3} | VII-4 33 F-9 70 | F-4 50 | 0.04 | 22.1/19.4 | 本発明 |
| 403 | N-10 2.1×10^{-3} | VI-4 33 VI-18 110 | F-5 50 | 0.04 | 21.3/18.7 | 本発明 |
| 404 | N-11 2.0×10^{-3} | VII-4 33 F-1 110 | VI-6 30 | 0.04 | 21.5/17.4 | 本発明 |
| 405 | N-21 2.0×10^{-3} | VII-1 20 VII-12 40 VI-5 80 | VI-13 30 | 0.03 | 20.3/17.4 | 本発明 |
| 406 | N-22 2.0×10^{-3} | VI-1 20 F-4 50 F-8 85 | VII-7 50 | 0.04 | 21.1/17.9 | 本発明 |
| 407 | N-2 2.0×10^{-3} | 染料 a 50 染料 b 90 染料 c 60 染料 d 120 | 染料 a 40 染料 b 40 染料 c 40 | 0.27 | 16.5/7.0 | 比 較 |
| 408 | N-8 2.0×10^{-3} | VII-4 30 F-9 70 | VIII-7 25 F-4 20 | 0.05 | 21.4/18.3 | 本発明 |
| 409 | N-26 1.8×10^{-3} | VII-4 30 F-9 70 | VI-24 20 VI-13 20 | 0.04 | 20.3/17.5 | 本発明 |

【0171】表5の結果から、本発明の試料ではいずれも、高温高湿条件下での保存性に優れ、又、十分な硬調性が得られている。

【0172】実施例5

塩化ビニリデン共重合体からなる下塗層 ($0.5\mu\text{m}$) を有するポリエチレンテレフタレートフィルム ($150\mu\text{m}$) 支持体上に、支持体側から、UL、EM、ML、PCの層構成になる様に、塗布し試料No. 501~509を作成した。以下に各層の調製方法及び塗布量を示す。

【0173】(UL) ゼラチン溶液にゼラチンに対して20wt%のポリエチルアクリレートラテックス、ゼラチンに対して20wt%のラテックスコポリマー (メチルアクリレート; 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩; アセトアセトキシエチル

メタクリレート=88:5:7重量比)、および、染料の固体分散物を表8に記載の量になる様に添加した後、ゼラチンに対して3.5wt%の化合物(イ)及びゼラチンに対して5wt%の化合物(へ)、を添加してゼラチン0.3g/ m^2 になる様に塗布した。

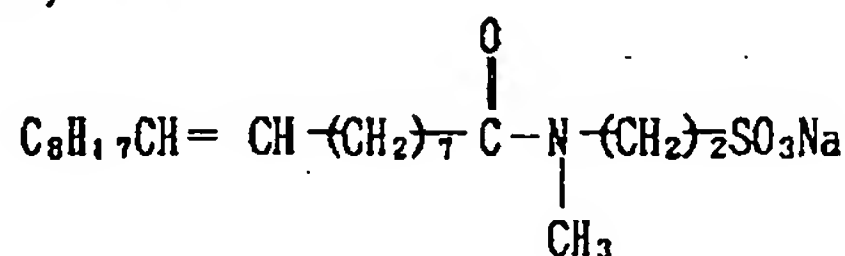
【0174】(EM) 前記の乳剤-Dをゼラチンと共に40°Cで溶解した後に、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン 6.5×10^{-3} モル/モルAg、化合物(ロ) 5.0×10^{-4} モル/モルAg、一般式(N-1)の化合物を表6の様に添加した。更にゼラチンに対して20wt%のポリエチルアクリレートラテックス、ゼラチンに対して20wt%のラテックスコポリマー (ブチルアクリレート; 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩; 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート=8

0.0 ppmになる量のフェノキシエタノール、ポリメチルメタクリレートのマツト剤（平均粒子サイズ2.5 μ m）9mg/m²、シリコンオイル20mg/m²、コロイダルシリカ14mg/m²、塗布助剤として、化合物（ホ）5mg/m²、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25mg/m²を添加し、さらに、染料の固体分散物を、表6に記載の量になる様に添加した後、ゼラチン0.5g/m²となる様にして塗布した。バック層およびバック保護層は、実施例1と同様の処方で塗布した。

実施例 5 の感材層などへの添加剤

【0177】

【化 4 7】

CCOC(=O)C(=O)N(c1ccccc1S(=O)(=O)[O-])[Na+].CCN(c1ccc(C)cc1)CCS(=O)(=O)[O-].[Na+]
$$\begin{array}{c} \text{S} - \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} - (\text{CH}_2)_4\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \text{H}_2 \end{array}$$
COc1ccc(cc1)C=C(C#N)C(=O)[O-]

フィルム（株）社製）で38℃20"の現像処理後、定着、水洗、乾燥を行った。写真性評価は、実施例1と同様にして行なった。得られた結果を表6に示す。

[0 1 7 9].

【表6】

| 試料 No. | 一般式 (N-1) No. 添加量 (μg /銀1 μg) | 染料 添加量 U L (ng/m^2) | 染料 添加量 P C (ng/m^2) | $\Delta S_{0.3}$ | G 0 3 3 0 Fresh/ 50℃75%3day | 備 考 |
|-----------|---|---|---|------------------|-----------------------------------|-----|
| 501 | N-8 2.0×10^{-3} | VII-4 30 VII-8 110 | VII-4 30 | 0.04 | 22.4/18.5 | 本発明 |
| 502 | N-10 2.0×10^{-3} | VII-4 30 VII-8 110 | VII-4 30 | 0.04 | 21.1/17.7 | 本発明 |
| 503 | N-15 2.0×10^{-3} | VI-4 30 VI-18 100 | VII-12 30 | 0.05 | 21.3/18.0 | 本発明 |
| 504 | N-26 2.0×10^{-3} | VII-4 30 F-1 100 | VI-9 30 | 0.04 | 22.0/19.1 | 本発明 |
| 505 | N-24 2.0×10^{-3} | VII-1 20 VII-12 40 VII-7 80 | VII-18 30 | 0.05 | 20.8/18.2 | 本発明 |
| 506 | N-22 2.0×10^{-3} | VI-1 20 F-4 50 F-6 50 | VII-19 30 | 0.04 | 20.3/18.1 | 本発明 |
| 507 | N-10 2.0×10^{-3} | 染料 a 70 染料 b 105 染料 c 50 | 染料 a 60 | 0.25 | 16.8/ 8.1 | 比 較 |
| 508 | N-7 2.0×10^{-3} | VII-4 35 VII-8 100 | VI-1 30 | 0.04 | 20.7/17.8 | 本発明 |
| 509 | N-1 2.0×10^{-3} | VII-4 35 VII-8 100 | VI-4 30 | 0.04 | 20.3/18.2 | 本発明 |

【0180】表6の結果から、本発明の試料では、いずれも高温高湿条件下での保存性に優れ、又、十分な硬調

性が得られている。

【手続補正書】

【提出日】平成6年12月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

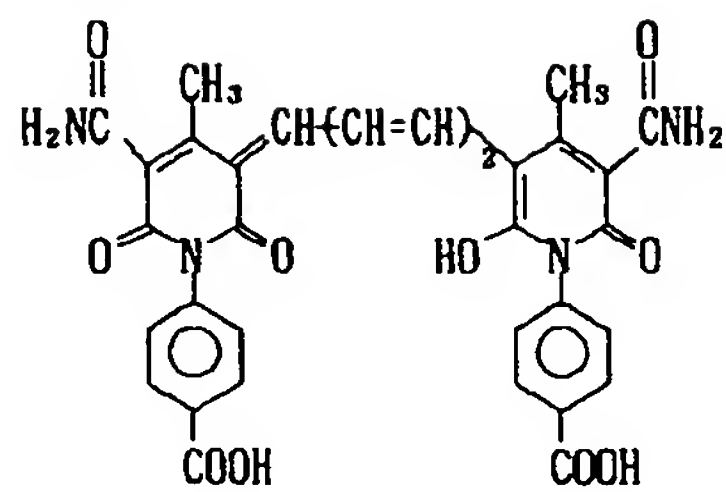
【補正方法】変更

【補正内容】

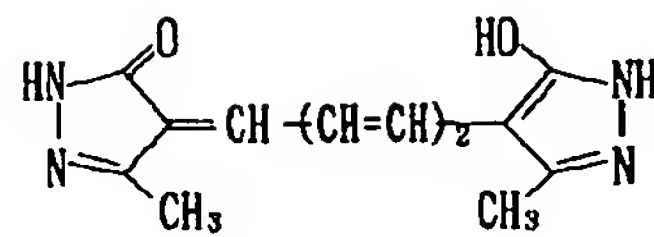
【0077】

【化30】

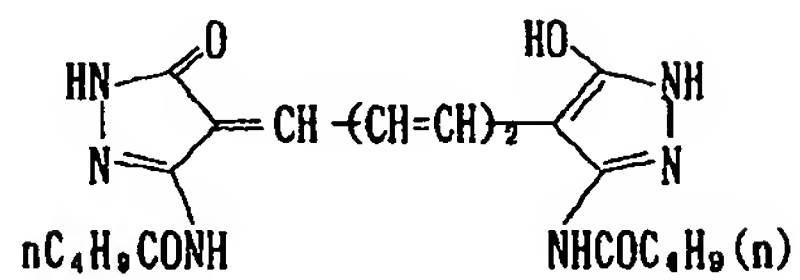
(VII-10)



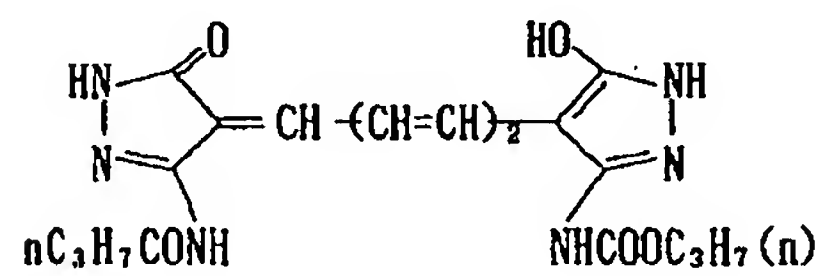
(VII-11)



(VII-12)



(VII-13)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.